УДК 669.712

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

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Предложен механизм массовой кристаллизации синтетического гиббсита при разложении алюминатных растворов. Показана ведущая роль зародышеобразования и пересыщения в формировании гранулометрии осадка гидроксида алюминия. Представлена методика и результаты экспериментального определения индукционного периода при осаждении гиббсита из алюминатного раствора. Определена поверхностная энергия образования твердой фазы при карбонизации алюминатного раствора как функция размера критического зародыша.

The mechanism of mass crystallization of synthetic gibbsite at decomposition of alumina solutions is offered. It is shown that the lead role of nucleation and supersaturatingin process on formation of granulometry of aluminum hydroxide sediment. The technique and outcomes of experimental definition of an induction period is shown at sedimentation of gibbsite from alumina solution. The surface energy of derivation of a solid phase is determined at a carbonization of alumina solution as a function of the size of a critical germ.

Осаждение малорастворимых соединений при химическом взаимодействии относится к широко применяемому в гидрометаллургии процессу кристаллизации из растворов. Наибольшее распространение с позиций перерабатываемых объемов этот процесс нашел в производстве глинозема как на стадии осаждения технического гидрата, так и на вспомогательных операциях. В то же время механизм осаждения гидроксида алюминия относится к недостаточно изученным вопросам теории массовой кристаллизации, что сдерживает дальнейшее повышение качества конечной продукции и возможность оптимизации производственных процессов.

Современная теория выделяет два основных этапа кристаллизации – зародышеобразование и рост кристаллической фазы. При этом зародышеобразование представляет собой фундаментальную основу управления числом центров кристаллизации и свойствами образующихся продуктов. Если число кристаллов в процессе роста практически не меняется, оставаясь равным количеству кристаллических зародышей, образовавшихся самопроизвольно или внесенному извне, то крупность продукционных кристаллов определяется следующим соотношением:

$$\frac{G_0}{r_0^3} = \frac{G}{r^3}, \qquad (1)$$

где G_0, G – масса затравочных и продукционных кристаллов соответственно; r_0, r – соответствующий характерный размер кристаллов [4].

С другой стороны, при постоянном затравливании в процессе роста возникает некоторое распределение частиц по крупности, для которого вид функции распределения будет зависеть от реальных технологических условий и природы используемых материалов. Понятно, что зародышеобразование представляет собой лишь предпосылку для получения продуктов с заданными свойствами и относится к наименее изученным вопросам в технологии производства глинозема.

Существующие представления о механизме образования твердой фазы указывают на необходимость появления зародыша

кристаллизующегося вещества критического размера. На основе исследований структуры алюминатных растворов применительно к осаждению синтетического гиббсита этот процесс может быть представлен следующими стадиями [1]:

1. Ступенчатая ассоциация комплексных анионов алюминия:

$$n\mathrm{Na}^+ + n\mathrm{Al(OH)}_4^- = $$

$$= \mathrm{Al}_n(\mathrm{OH})_{3n+1}^- + n\mathrm{Na}^+ + (n-1)\mathrm{OH}^- . \quad (2)$$

2. Образование комплексных ассоциатов:

$$m\mathrm{Al}_n(\mathrm{OH})_{3n+1}^- = [\mathrm{Al}_n(\mathrm{OH})_{3n+1}^-]_m . \quad (3)$$

3. Образование нейтральных ассоциатов (кластеров) или дозародышей:

$$[\mathrm{Al}_n(\mathrm{OH})_{3n+1}^-]_m = [\mathrm{Al(OH)}_3]_{mn} + m\mathrm{OH}^- . \quad (4)$$

4. Образование зародыша критического размера путем присоединения к трехмерному кластеру двухмерного зародыша и его тангенциального разрастания [3].

Объединяя стехиометрию (1-3), получим

$$mn\mathrm{Na}^+ + mn\mathrm{Al(OH)}_4^- = $$

$$= [\mathrm{Al(OH)}_3]_{mn} + mn\mathrm{Na}^+ + mn\mathrm{OH}^- . \quad (5)$$

В соответствии со стехиометрией (5) в зависимости от степени ассоциированности гидроксокомплексов и нейтральных молекул необходимо признать существование равновесий с участием нульмерных, одно-, двух- и трехмерных зародышей. Первому из них будет соответствовать константа равновесия:

$$K'_a = \frac{a_{\mathrm{Al(OH)}_3} a_{\mathrm{OH}^-}}{a_{\mathrm{Al(OH)}_4^-}}; \quad (6)$$

а последующим

$$K''_a = \frac{a_{[\mathrm{Al(OH)}_3]_{mn}} a_{\mathrm{OH}^-}^{mn}}{a_{\mathrm{Al(OH)}_4^-}^{mn}}, \quad (7)$$

величина которой определяется не только активностью компонентов, но и степенью их ассоциированности.

При объяснении механизма роста устойчивого во времени зародыша, существующие теории чаще всего исходят из представлений об идеальном и реальном кристаллообразовании. Согласно теории послойного роста Фольмера – Гиббса, развитой в дальнейшем Косселем, Странским, Каишевым и др., рост молекулярно-гладкой грани обеспечивается за счет образования двухмерного зародыша и его последующего разрастания [5]. Одна из проблем такого подхода заключается в том, что раствор вблизи поверхности грани вследствие осаждения кристаллизующегося вещества обладает пониженным пересыщением, а при лимитирующей роли диффузии является равновесным [3, 6]. Последнее обстоятельство заметно снижает вероятность образования зародышей, что приводит к несоответствию расчетной и наблюдаемой скорости кристаллизации. Эти расхождения в значительной мере были преодолены при разработке механизма дислокационного роста, который является предпочтительным в процессе реального кристаллообразования, сопровождающегося накоплением дефектов [3, 5, 7]. Дислокационный механизм не исключает послойного роста с помощью частиц более высокого молекулярного порядка (двух- и трехмерных зародышей, микрокристаллов). Тем самым обеспечивается параллельное существование ряда процессов, предпочтительных или менее значимых в зависимости от конкретных условий.

При химическом осаждении, в связи с малым размером кристаллов, как правило, не наблюдается значительного накопления дислокаций, а относительно невысокие пересыщения в результате интенсивного ведения процесса снижают вероятность роста за счет крупных ассоциатов. Таким образом, становится предпочтительным послойный рост гидроксида алюминия за счет частиц относительно невысокой ассоциированности (нульмерных, одно- и двухмерных), сопровождающийся последовательно-параллельным протеканием элементарных стадий массопереноса и выстраивания кристаллической структуры осадка. К важнейшим этапам этого механизма необходимо отнести образование двухмерных зародышей в объеме раствора, их диффузию и ад-

сорбцию на поверхности твердой фазы, а для параллельного потока – образование нейтральных молекул или ассоциатов, их диффузию и адсорбцию на поверхности грани, диффузию в адсорбционном слое к молекулярной ступеньке и закрепление в энергетически устойчивом состоянии. В соответствии с определяющей стадией такой схемы различают теории роста, основанные на диффузионном ограничении процесса, лимитирующей роли химического взаимодействия, адсорбции или образования двухмерного зародыша [3, 5].

Для предложенной схемы кристаллизации гидроксида алюминия необходимым условием становится одновременное существование потока нульмерных и одномерных частиц с потоком двухмерных зародышей. В стационарных условиях роста эти потоки имеют устойчивую связь, которая может быть выражена следующей стехиометрией:

$$[\mathrm{Al(OH)_3}]_{mn} + p\mathrm{NaAl(OH)_4} = \\ = (mn + p)\mathrm{Al(OH)_3} + p\mathrm{NaOH}, \qquad (8)$$

т.е. один двухмерный зародыш обеспечивает присоединение p молекул $\mathrm{Al(OH)_3}$. При этом в зависимости от величины растущей грани не исключен моно- и полинуклеарный рост [5]. Уравнению (8) соответствуют два диффузионных потока – двухмерных зародышей и питающего материала, для которых устанавливается следующее равенство:

$$\frac{D_ç}{mn\delta_ç}(\tilde{N}_ç - \tilde{N}'_ç) = \frac{D_0}{p\delta_0}(C_0 - C'_0), \qquad (9)$$

где $D_з$, D_0 – коэффициенты диффузии в среде кристаллизации зародышей и питающего материала; $\delta_з$, δ_0 – толщина диффузионного слоя соответственно; $C_з$, C_0 – концентрация двухмерных зародышей и питающего материала в объеме раствора в пересчете на $\mathrm{Al(OH)_3}$, моль/л; $C_з$, $\tilde{N}'_ç$ – то же у поверхности грани.

При лимитирующей роли диффузии двухмерных зародышей их концентрация у поверхности грани падает до нуля. Тогда концентрация питающего материала на границе раздела фаз

$$C'_0 = C_0 - \frac{p}{mn}\frac{D_ç}{\delta_ç}\frac{\delta_0}{D_0}C_ç. \qquad (10)$$

Рост пересыщения в объеме раствора позволяет увеличить $C_з$, что приводит к снижению концентрации питающего материала до равновесного значения. Таким образом, предельный поток

$$j_{\max} = \frac{mn}{p}\frac{D_0}{\delta_0}(C_0 - C_í), \qquad (11)$$

где $C_н$ – равновесная концентрация вещества у поверхности грани.

Из уравнения (11) видно, что увеличение числа молекул в двухмерном зародыше приводит к росту потока, включая переход к послойному росту на их основе. С ростом пересыщения также возрастает вероятность образования дополнительного количества затравочных кристаллов. Таким образом, существует предельное пересыщение, обеспечивающее максимальную скорость послойного роста с сохранением стабильного количества кристаллических индивидов. Для его поддержания в условиях глиноземного производства необходим контроль скорости охлаждения (при декомпозиции) и подачи углекислого газа (при карбонизации), исключающий выход состава раствора за пределы метастабильной области.

Рассмотренные вопросы позволяют установить ведущую роль зародышеобразования в процессе кристаллизации и вклад этого этапа в технологический режим химического осаждения. В то же время практическое изучение зародышеобразования имеет ряд трудностей, так как все изменения в системе происходят на микроуровне. Наиболее удобным для экспериментального исследования является метод, связанный с установлением зависимости между индукционным периодом и пересыщением системы. Под индукционным периодом подразумевается время кристаллизации, в течение которого концентрация раствора по осаждаемому веществу не меняется. Длительность периода индукции зависит от степени пересыщения раствора, природы кристаллизующегося вещества и растворителя, интенсивности перемешивания, наличия примесей и

Показатели карбонизации алюминатных растворов в латентном периоде

Номер опыта	Температура раствора, °С	Расход газа, мл/мин	Индукционный период $\tau_{инд}$, мин	Состав раствора в конце индукционного периода, г/л			Равновесная концентрация Al_2O_3, г/л	Пересыщение *S*, г/л
				Na_2O_k	Na_2O_y	Al_2O_3		
1	80	200	20	48,1	21,8	67,1	24,4	42,7
2	80	100	60	48,4	21,0	66,6	24,7	41,9
3	80	50	80	50,5	19,3	67,0	25,9	41,1
4	60	200	30,5	47,5	20,7	65,5	18,4	47,5
5	60	100	52	49,1	19,5	64,8	18,6	46,2
6	60	50	83	48,4	18,3	64,0	18,5	45,5
7	40	200	34	51	16,0	64,8	15,3	49,5
8	40	100	53	50,5	15,5	63,1	15,4	47,7
9	40	50	82	50	15,4	62,4	15,5	46,9

др. Аналитическая форма зависимости индукционного периода от условий кристаллизации была установлена М.Л.Чепелевецким [5] на основе теории Гиббса – Фольмера:

$$\lg \tau_{\text{èíä}} = \text{const} + \frac{A\sigma^3 M^3}{\rho^2 T^2} \frac{1}{\lg^2 \gamma}, \qquad (12)$$

где $\tau_{инд}$ – продолжительность индукционного периода; *T* – абсолютная температура; ρ – плотность кристаллов; *M* – молекулярная масса кристаллов; σ – поверхностная энергия; *A* – постоянный множитель, зависящий от формы и размеров кристаллического зародыша; γ – коэффициент пересыщения.

Согласно этому уравнению $\lg\tau_{инд}$ должен линейно зависеть от $1/\lg^2\gamma$, что может быть использовано для косвенного определения поверхностной энергии на границе раздела фаз кристалл – раствор. В свою очередь, знание поверхностной энергии позволяет оценить влияние температуры и пересыщения раствора на скорость зародышеобразования:

$$\ln I = \frac{16\pi M^2 N_A}{3R^3\rho^2} \frac{\sigma^3}{nT^3 \ln^2 \gamma} + \ln K, \qquad (13)$$

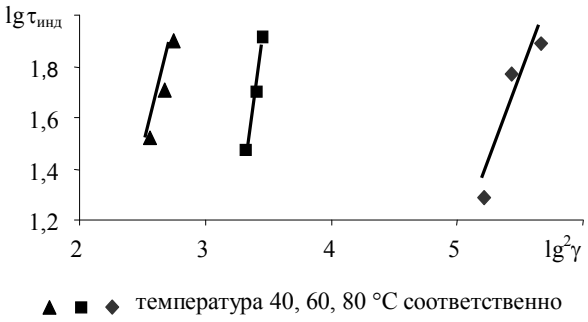
где *I* – интенсивность зародышеобразования; N_A – число Авогадро; *n* – число молекул в зародыше; *K* – константа; *R* – универсальная газовая постоянная.

Экспериментальные исследования выполнялись в лабораторном масштабе с использованием синтетических алюминатных растворов, близких по составу к производственным. Пересыщение создавалось путем карбонизации растворов газовоздушной смесью с объемной концентрацией CO_2 10 %, а величина пересыщения изменялась за счет скорости газации. Контроль состава газовой атмосферы выполнялся по данным газохроматографического анализа, а пересыщение – по результатам химического анализа жидкой фазы в конце индукционного периода на содержание Al_2O_3, каустической и углекислой щелочи. Равновесную концентрацию Al_2O_3 в щелочном алюминатном растворе рассчитывали по уравнению

$$\lg Al_2O_3 = -0{,}65634 + (0{,}6540642 + 0{,}0004583N_2O_y + 0{,}003745t + 0{,}000667Na_2O_k) \ln Na_2O_k, \qquad (14)$$

где *t* – температура раствора, °С [2].

Средние результаты, по данным трех параллельных опытов, приведены в таблице, а полученные зависимости – на рисунке.



Зависимость продолжительности индукционного периода от коэффициента пересыщения

Расчет поверхностной энергии выполнялся с учетом числа молекул в критическом зародыше от 10 до 100 [5], что дает $\sigma =$ $= 0{,}072\text{-}0{,}334$ Дж/м^2 и свидетельствует о применимости теории Фольмера – Гиббса для описания начального этапа разложения алюминатных растворов методом карбонизации.

Выводы

1. Последовательно-параллельный механизм массопереноса частиц (кластеров) различной ассоциации позволяет объяснить их роль в послойном росте твердой фазы и установить скорость изменения технологических условий для поддержания предельно допустимой величины пересыщения.

2. С увеличением скорости пересыщения при карбонизации алюминатных растворов существенно уменьшается длительность индукционного периода, что позволяет установить зависимость оценки интенсивности зародышеобразования от технологических факторов процесса.

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. *Арлюк Б.И.* Зависимость растворимости гидраргилита от концентрации содощелочного раствора и температуры / Б.И.Арлюк, Т.Б.Веприкова // Цветные металлы. 1981. № 6. С.59-60.

3. *Матусевич Л.Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 300 с.

4. *Нывлт Я.* Кристаллизация из растворов. М.: Химия, 1972. 150 с.

5. *Хамский Е.В.* Кристаллизация из растворов. Л.: Наука, 1967. 150 с.

6. *Чернов А.А.* Вопросы теории роста кристаллов / А.А.Чернов, Б.Я.Любов // Рост кристаллов. М.: Наука, 1965. С.11-33.

7. *Шефталь Н.Н.* Закономерности реального кристаллообразования и некоторые принципы выращивания монокристаллов // Рост кристаллов. М.: Наука, 1975. С.195-220.