

Литература

1. Анализ процесса плавки алюминиевой стружки и шлака в короткопламенной роторной печи / Л.В. Трибушевский [и др.] // Литье и металлургия. – 2015. – № 2. – С. 42–48.

2. Стружка цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки проб и методы испытаний: ГОСТ 28053-89. Введ. 20.03.89. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 16 с.

УДК 542.65

Б.М. НЕМЕНЕНОК, д-р техн. наук,
Т.Д. КОМАРОВА,
О.С. КОМАРОВ, д-р техн. наук,
И.В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук (БНТУ)

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ $Al(OH)_3$ ИЗ АЛЮМИНАТНОГО РАСТВОРА

В современном машино-, автомобиле- и тракторостроении доля литых изделий из различных сплавов составляет от 30 до 90 %. Поэтому долговечность и работоспособность машин во многом определяется качеством потребляемого литья. В формировании качества отливок важную роль, особенно для стального литья, играет состояние поверхности литых заготовок. Учитывая, что около 80 % чугунного и стального литья изготавливается в разовых литейных формах, то наиболее распространенным дефектом поверхности является пригар [1]. С целью его предупреждения сухие литейные формы и стержни окрашиваются специальными противопопригарными красками. Установлено, что лучшие результаты по предупреждению пригара обеспечиваются при использовании противопопригарных красок, содержащих дисперсные и ультрадисперсные частицы Al_2O_3 [2]. Однако высокая стоимость таких частиц ограничивает объемы производства и реализации противопопригарных красок.

Одним из способов повышения конкурентоспособности противопопригарных красок, содержащих дисперсные частицы Al_2O_3 , явля-

ется снижение их стоимости за счет использования более дешевого оксида алюминия, полученного из отходов производства. Перспективным материалом для этих целей являются отработанные катализаторы нефтехимического производства марок ГИАП–6Н, ГИАП–8 и ГИАП–19, которые в настоящее время не используются для извлечения оксидов никеля по причине нерентабельности процесса переработки, так как содержат в своем составе 74–93,5 % Al_2O_3 в качестве наполнителя.

В БНТУ разработана безотходная технология комплексной переработки отработанных катализаторов нефтехимического производства, содержащих менее 20 % NiO. Схема технологического процесса представлена на рисунке 1.

Согласно данной схеме в качестве товарного продукта образуется концентрат NiO, который можно использовать для производства ферросплавов или для легирования железоуглеродистых сплавов через шлаковую фазу. После фильтрации образуется также раствор $NaAlO_2$, из которого осаждается $Al(OH)_3$, а его дальнейшая прокатка позволяет получать дисперсные частицы Al_2O_3 [3].

При правильном выборе соотношения $Al_2O_3 : NaOH : H_2O$ образуется раствор, близкий к насыщенному. Полученный раствор можно охладить непрерывно или резко до температуры окружающей среды. В первом случае в растворе достигается некоторая степень пересыщения и возможно образование центров кристаллизации $Al(OH)_3$ на затравках или спонтанно.

По мере охлаждения, в зависимости от скорости изменения массы кристаллов, пересыщение может расти (если мало центров кристаллизации) или не изменяться, если уравниваются скорости образования твердой фазы и скорости роста пересыщения за счет снижения температуры. При резком переохлаждении до фиксированной температуры сразу создается высокий уровень пересыщения, и если количество затравок велико, то пересыщение снимается за счет их быстрого роста, поэтому размер кристаллов получается примерно одинаков. В случае малого числа затравок их рост протекает при большом перепаде концентрации между раствором вблизи растущих кристаллов и вдали от них. Поэтому в пересыщенном растворе, вдали от затравок, спонтанно зарождаются новые центры кристаллизации, размер которых к моменту снятия пересыщения меньше, чем у появившихся ранее. В результате

формируется структура, состоящая из неоднородных по размерам кристаллов.

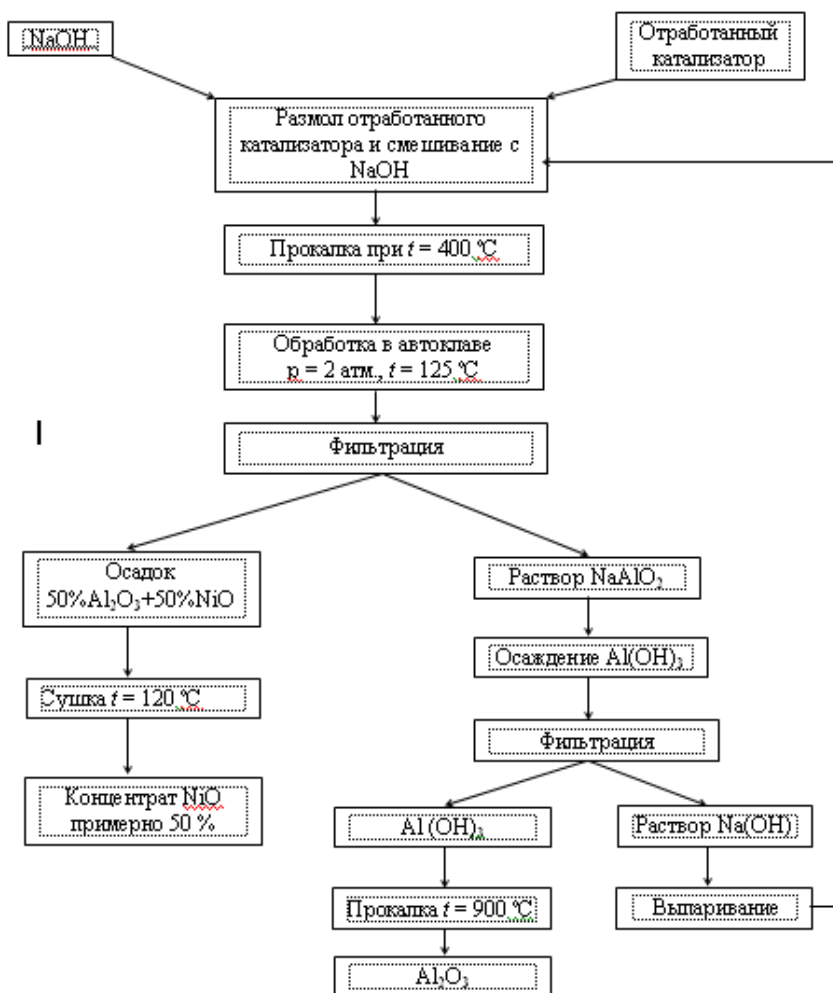


Рисунок 1 – Схема технологического процесса переработки отработанных катализаторов, содержащих менее 20 % NiO

Анализ изотермы равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ для 30 и 120 °С показывает (рисунок 2), что концентрация Al_2O_3 на поверхности растущего кристалла ниже, а на Na_2O выше, чем в растворе. В связи с этим каустическое число, равное $a_k = 1,65 \cdot (\% \text{Na}_2\text{O}) / (\% \text{Al}_2\text{O}_3)$, увеличивается.

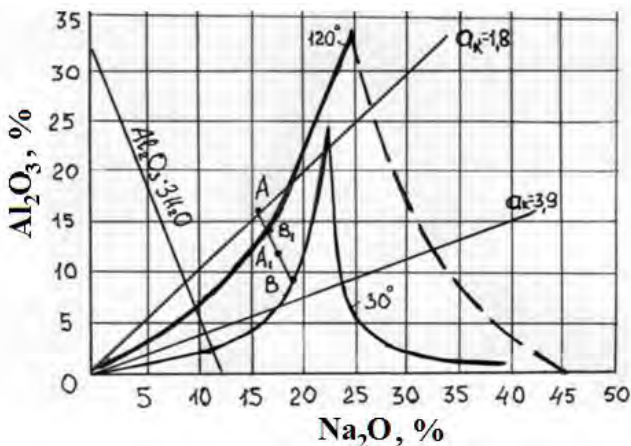


Рисунок 2 – Изотермы равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ для 30 и 120 °С

Допустим, что при температуре 130 °С в автоклаве получен раствор алюмината натрия с каустическим числом $a_k = 1,8$ (точка А). Раствор охлажден до 30 °С и величина пересыщения соответствует отрезку АВ. Если в процессе роста кристалла $\text{Al}(\text{OH})_3$ концентрация Al_2O_3 понизилась, возросло каустическое число, предположим до 3 (точка А₁), то пересыщение будет соответствовать отрезку А₁В₁, который меньше отрезка АВ. Таким образом, пересыщение вблизи растущего кристалла меньше, чем в среднем по объему. Это создаст предпосылки для зарождения новых центров кристаллизации в пересыщенном растворе. Степень снижения пересыщения будет зависеть от скорости диффузии Al_2O_3 к поверхности кристалла и Na_2O от поверхности в раствор.

Рост кристаллов из образовавшихся центров кристаллизации в растворе вдали от зародившихся на затравках будет замедленный в

связи с малым радиусом, т.е. большой кривизной поверхности. Снижение пересыщения на поверхности мелких кристаллов в зависимости от их радиуса можно определить по зависимости:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2\sigma}{\rho r}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура раствора; M – молекулярная масса $\text{Al}(\text{OH})_3$; C_r – равновесная концентрация на поверхности частицы радиусом r (мелких); C_∞ – равновесная концентрация на поверхности крупной частицы; ρ – плотность кристалла; r – радиус кристалла; σ – удельная поверхностная энергия.

Снижение пересыщения на поверхности мелких частиц приведет к их замедленному росту и, как следствие, неравномерным размерам кристаллов к концу процесса кристаллизации из пересыщенного раствора.

Для объективной оценки факторов, влияющих на процесс выделения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора алюмината натрия, разработали математическую модель процесса. При этом исходили из следующих допущений.

Если рост кристаллов зависит только от пересыщения, то размер кристаллов (r) увеличивается в соответствии с уравнением:

$$r = \int_{\tau'}^{\tau} v_\alpha d\tau \quad (2)$$

где v_α – скорость роста в зависимости от пересыщения (α); $\eta - \eta'$ – время, прошедшее с момента начала роста кристалла.

Число кристаллов (N) к моменту η' составит:

$$N = N_0 + n_\alpha (\eta - \eta'), \quad (3)$$

где N_0 – число внесенных кристаллов затравки на единицу объема раствора; n_α – скорость образования спонтанно зародившихся центров кристаллизации в зависимости от пересыщения (α).

Суммарный объем всех содержащихся в единичном объеме кристаллов к моменту η будет равен:

$$V = N_0 V_0 + \int_0^{\tau} V_i n dt = N_0 \left(l_0 + \int_0^{\tau} v_{\alpha} d\tau \right)^3 + n_{\alpha} (\tau - \tau') \cdot \left(\int_{\tau'}^{\tau} v'_{\alpha} d\tau \right)^3, \quad (4)$$

где V – средний объем кристаллов затравки; V_i – средний объем спонтанно зародившихся кристаллов; n – скорость их образования; l_0 – средний минимальный размер кристаллов затравки; v'_{α} – скорость роста кристаллов с учетом снижения пересыщения за счет кривизны поверхности.

В любой момент времени в ходе кристаллизации среднее изменение пересыщения по объему раствора за время η равно количеству вновь образовавшейся твердой фазы:

$$\alpha_0 - \alpha = \rho (N_0 + n\tau) V_{\text{ср}}, \quad (5)$$

где $V_{\text{ср}}$ – средний объем кристаллов.

С учетом выражения (4) формула (5) примет вид:

$$\alpha_0 - \alpha = \frac{4\pi}{3} N_0 \left\{ \left[l_0 + \int_0^{\tau} v_{\alpha} d\tau \right]^3 + n_{\alpha} \left[\int_{\tau'}^{\tau} v'_{\alpha} (\tau - \tau') d\tau \right]^3 \right\} \rho, \quad (6)$$

где η – среднее время зарождения кристаллов.

Выражение (6) позволяет выполнить анализ степени влияния факторов N_0 , n_{α} , $(\alpha_0 - \alpha)$ на процесс кристаллизации из раствора. Для проведения такого анализа необходимо определиться с закономерностями роста кристаллов в зависимости от пересыщения.

Существует несколько теорий роста кристаллов [4]. Диффузионная теория во главу угла ставит скорость диффузии растворенного вещества к растущему кристаллу. Термодинамическая теория роста кристаллов Гиббса-Фольмера основывается на представлениях о прерывистом послойном росте кристаллов. Молекулярно-

кинетическая теория Киселя–Странского–Каишева рассматривает процесс роста, основываясь на молекулярно-кинетических представлениях. В соответствии с диффузионной теорией [4], изменение массы кристалла во времени $\frac{dm}{d\tau}$ находится из соотношения:

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{D}{\delta} S(c - c_0); \quad (7)$$

где δ – расстояние, на которое диффундирует растворенное вещество; S – площадь поверхности растущего кристалла; c – концентрация $\text{Al}(\text{OH})_3$ в растворе; D – коэффициент диффузии; c_0 – растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Выражая массу через $V \cdot \rho$, после деления на S , получаем:

$$v = \frac{dl}{d\tau} = \frac{D}{\delta \rho} (c - c_0). \quad (8)$$

Скорость диффузии не является постоянной величиной. Из практики производства $\text{Al}(\text{OH})_3$ известно, что резкое охлаждение (т.е. создание больших пересыщений) до комнатных температур раствора NaAlO_2 приводит к затруднению процесса осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора, что связывается с увеличением его вязкости. Если предположить, что вязкость находится в прямой зависимости от пересыщения ($c - c_0$), можно установить зависимость скорости диффузии от пересыщения.

Скорость роста из формулы (8) может быть использована вместо v_α и v'_α в формулах (4) и (6). Следует учесть, что для расчета v_α и v'_α необходимо представлять различные значения D , так как величина пересыщения для крупных и мелких центров кристаллизации различна. Из формулы (1) следует, что:

$$c_k - c_r = c_k \exp \frac{2\sigma M}{RTpr}; \quad (9)$$

где c_r – пересыщение у поверхности кристаллов радиусом r (мелких); c_k – пересыщение у поверхности крупных кристаллов.

При изотермической кристаллизации в условиях отсутствия перемешивания в какой-то момент, зависящий от числа затравок в единичном объеме раствора и скорости их роста, происходит встреча фронтов диффузии, и, начиная с этого момента, разность $(c - c_0)$ становится переменной величиной. Количество вещества, выделившегося до этого момента в виде кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$, находится из зависимости:

$$m = \frac{(c_0 - c)}{2} \frac{4}{3} \pi R^3, \quad (10)$$

где R – радиус сферы, из которой выделяется $\text{Al}(\text{OH})_3$.

В формуле (10) принят прямолинейный характер распределения пересыщения вблизи растущего кристалла. Радиус раствора (R) вокруг кристалла, из которого произошло выделение $\text{Al}(\text{OH})_3$, можно определить по формуле:

$$R = \sqrt[3]{\frac{1}{N + n\tau}}. \quad (11)$$

В момент встречи фронтов диффузии растущих навстречу кристаллов масса выделившегося на кристалле вещества определяется по формуле (10), если принять, что кристалл имеет шаровидную форму.

Масса вещества, выделившегося в единичном объеме, составит:

$$M = m(N_0 + n\tau^*), \quad (12)$$

где τ^* – время, в течение которого возможно образование новых кристаллов.

С другой стороны, после встречи фронтов диффузии пересыщение снижается и вероятность образования новых зародышей $\text{Al}(\text{OH})_3$ резко падает.

Изменение размера кристалла, произошедшее за время τ^* , может быть найдено из зависимости:

$$V = \frac{m}{\rho}; V = \frac{4\pi r^3}{3}; \quad (13)$$

откуда:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi\rho}} = \sqrt[3]{\frac{R^3}{\rho} \frac{(c_0 - c)}{2}}. \quad (14)$$

Для нахождения среднего значения R можно воспользоваться зависимостью (11). С другой стороны за время η^*

$$m = \frac{D}{\sigma} S(c_0 - c)\tau^*. \quad (15)$$

Если принять, что в первом приближении $\sigma = R$ и учесть, что $m = \frac{4}{3}\pi r^3\rho$, а $S = \pi r^2$, то подставив значение m из (15), получим:

$$\frac{4\pi r^3\rho}{3} = \frac{D}{R}\pi r^2(c_0 - c)\tau^*,$$

откуда:

$$r = \frac{3D(c_0 - c)\tau^*}{4R\rho}. \quad (16)$$

Приравнивая выражение (14) и (16), получим:

$$\sqrt[3]{\frac{(c_0 - c)R^3}{2\rho}} = \frac{3D(c_0 - c)}{4R\rho}\tau^*$$

откуда:

$$\tau^* = \frac{4R\rho^3\sqrt{R^3(c_0 - c)}}{3D(c_0 - c)\sqrt[3]{2\rho}} = \frac{2^{5/3}R^2\rho^{2/3}}{3D(c_0 - c)^{2/3}}. \quad (17)$$

С учетом (14) можно найти в неявном виде зависимость τ^* от пересыщения и скорости диффузии.

Если принять, что кристаллизация идет только на затравках и $R = 3\sqrt[3]{\frac{1}{N_0}}$, то можно установить время начала снижения пересыщения.

Следует отметить, что приведенные расчеты сделаны без учета продолжительности инкубационного периода до начала кристаллизации.

Зная время η^* , можно по формуле (16) определить средний размер кристаллов к моменту начала снижения пересыщения. Если принять прямолинейный характер распределения концентрации $\text{Al}(\text{OH})_3$ по объему раствора вокруг кристалла, то можно сделать вывод, что к моменту η^* примерно половина растворенного $\text{Al}(\text{OH})_3$ выделяется из раствора. Таким образом, средний размер кристаллов может увеличиться вдвое, по сравнению с увеличением его размеров за η^* .

Формулы (4), (6), (16), (17) позволяют производить качественный анализ влияния пересыщения, числа затравок и скорости зарождения на средний размер кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и скорость их роста на различных этапах кристаллизации из раствора. При этом пересыщение зависит от температуры изотермического процесса кристаллизации, который предполагает быстрое охлаждение до фиксированной температуры и выдержку при ней.

Раствор получается растворением $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ в автоклаве, после чего он охлаждается до некоторой фиксированной температуры и в результате создается пересыщение, равное разности концентрации $\text{Al}(\text{OH})_3$ в растворе c и его растворимости при этой температуре c_0 . При интенсивном перемешивании раствора процесс роста кристалла будет лимитироваться не диффузией $\text{Al}(\text{OH})_3$ к кристаллу, а кинетическими параметрами осаждения одно- или двухмерных частиц из раствора на поверхности кристалла. После введения затравок и

начала перемешивания раствора пересыщение вблизи затравки радиусом r_0 составляет $(c - c_0)$. По мере роста кристалла пересыщение убывает, оставаясь равномерным по объему. В пересыщенном растворе возможно появление новых центров кристаллизации, как спонтанное, так и на подложках, образовавшихся в результате отрыва от кристалла частиц твердого вещества $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Снижение пересыщения будет пропорционально изменению массы твердого вещества. Если к некоторому моменту η образовалось $(N_0 + n\tau)$ количество кристаллов, то их объем определяется в соответствии с молекулярно-кинетической теорией. Следует лишь учитывать, что скорость зарождения n и скорость роста кристаллов являются переменными величинами, зависящими от пересыщения, которое, в свою очередь, изменяется в соответствии с количеством выделившегося из раствора $\text{Al}(\text{OH})_3$. Масса вещества, образовавшегося в единичном объеме раствора, определяется формулой (10), где масса одного кристалла m к моменту η зависит от снижения пересыщения в объеме

$$m = \frac{c - c_0}{N_0 + n\tau} . \quad (18)$$

Скорость образования центров кристаллизации может быть определена по формуле [4]:

$$n = Ke \frac{f\sigma^2 M^2}{\rho^2 R^3 T^3 \ln c/c_0} = Ke \frac{K_1}{\ln c/c_0} , \quad (19)$$

а скорость роста рассчитана по формуле:

$$v = K'e \frac{f\sigma^2 M}{\rho R^2 T^2 \ln c/c_0} = K'e \frac{K_2}{\ln c/c_0} . \quad (20)$$

Масса выделившегося к моменту η вещества может быть найдена по формуле:

$$c_0 - c = N_0(v\tau)^3 \rho + n\tau(v\tau)^3 \rho, \quad (21)$$

где $K_1 = \frac{f\sigma^3 M^3}{\rho^2 R^3 T^3 \ln c/c_0}$; $K_2 = \frac{f\sigma^2 M}{\rho R^2 T^2}$; f – коэффициент активности

сти в пересыщенном и насыщенном растворах; σ – поверхностное натяжение на границе кристалл–раствор; M – молярная масса $\text{Al}(\text{OH})_3$; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

В конечном итоге:

$$c_0 - c = N_0 \left(K' e^{-\frac{K_2}{\ln c/c_0}} \right)^3 \rho + K e^{-\frac{K_1}{\ln c/c_0}} \tau \left(K' e^{-\frac{K_2}{\ln c/c_0}} \right)^3 \rho, \quad (22)$$

где K, K', K_1, K_2 – постоянные величины.

Формула (22) связывает скорость зарождения и скорость роста кристаллов с изменением пересыщения в растворе, вызванным выделением кристаллов. Она позволяет анализировать влияние числа кристаллов затравки N_0 и скорости зарождения новых кристаллов на изменение пересыщения, а с учетом формулы (18) определить средний размер кристаллов.

Если в автоклаве поддерживается температура 120 °С, то концентрация раствора соответствует точке В₁ (рисунок 2) и по мере снижения температуры до 30 °С, когда, как правило, заканчивается процесс осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$, она снижается по отрезку В₁В. Величина пересыщения в каждый момент времени по мере снижения температуры определяется разностью действительной концентрации $\text{Al}(\text{OH})_3$ в растворе c и его растворимостью при этой температуре c_0 , т.е. разность $c - c_0$ является переменной величиной вследствие изменения обеих величин:

$$c - c_0 = f(t).$$

Величину c_0 можно определить в зависимости от температуры как разность c_0 в точке В₁ и точке В, умноженную на $(t_0 - \Delta t\eta)$, где: t_0 – температура начала охлаждения, а $\Delta t\eta$ – изменение температуры во времени.

В реальных условиях охлаждение ведется на затравках в интервале температур 70–40 °С. Зная температуру в автоклаве, по изотермам для этой температуры и для температуры $t_0 = 70$ °С можно определить начальную величину пересыщения. Известно, что процесс осаждения вначале идет очень бурно, что связано с большим начальным пересыщением, которое снимается за счет быстрого роста кристаллов на затравках и на вновь образовавшихся центрах кристаллизации. В связи с этим можно для расчета числа центров кристаллизации взять пересыщение, равное разности растворимости для начальной температуры и для 70 °С. Для этого можно использовать приведенные выше зависимости. После снятия большого начального пересыщения количество центров кристаллизации можно считать неизменным, а приращение их размеров определить, исходя из количества $Al(OH)_3$, выделившегося за счет изменения растворимости для изотерм при 70 и 40 °С.

На основании анализа приведенных схем предложены математические модели для двух вариантов кристаллизации $Al(OH)_3$: 1 – процесс кристаллизации протекает из пересыщенного раствора без внешнего воздействия, 2 – с дополнительным механическим перемешиванием. Математическая модель базируется на физической модели и показывает зависимость между параметрами, характеризующими процесс роста кристаллов из раствора. Это позволяет рассчитать конечное значение размеров кристаллов и установить взаимосвязь параметров, влияющих на процесс роста кристаллов.

Изменение пересыщения раствора в процессе кристаллизации за время η^* без внешнего воздействия описывается зависимостью:

$$\alpha_0 - \alpha = \left\{ N_0 \left[l_0 + \int_0^{\tau} \frac{D^3 \sqrt{N_0 + n\tau^*}}{\rho} d\tau \right]^3 + n\tau^* \left[\int_{\tau^*}^{\tau} \frac{D^3 \sqrt{N_0 + n\tau^*}}{\rho} d\tau \right]^3 \right\} \rho, \quad (23)$$

где

$$\tau^* = \frac{2\rho^{2/3}}{3D\sqrt[3]{N_0^2\alpha^{2/3}}}. \quad (24)$$

При $\alpha_0 = 0,102$ г/см³; $D = 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³; $\rho = 2,3$ г/см³, $\alpha \geq 0,05$ г/см³ рассчитывали N_0 , n , l_0 , поочередно изменяя их в пределах, указанных ниже:

$$N_0 = 10^5 - 10^{10} \text{ 1/см}^3; n = 10^3 - 10^{10} \text{ 1/см}^3 \text{ с; } l_0 = 0,5 \text{ мкм} - 5 \text{ мкм}.$$

Из формулы

$$\alpha_0 - \alpha = \frac{4}{3} \pi N_0 r^3 \rho + \frac{4}{3} \pi r^3 \rho n_\alpha \quad (25)$$

рассчитывали r , $(l_0 + r)$ и строили зависимости $(l_0 + r) = f(N_0, n, l_0)$; $r = f(N_0, n, l_0)$.

Изменение пересыщения раствора в процессе кристаллизации с дополнительным механическим перемешиванием описывается зависимостью

$$\alpha_0 - \alpha = N_0 \left(K'e^{-\frac{K_2}{\ln c/c_0}} \right)^3 \rho + Ke^{-\frac{K_1}{\ln c/c_0}} \tau \left(K'e^{-\frac{K_2}{\ln c/c_0}} \right)^3 \rho. \quad (26)$$

При $\alpha_0 = 0,102$ г/см³, $K' = 10^{-1} - 10^{-5}$, $K = 10^{-1} - 10^{-5}$, $K_1 = 1,45 \cdot 10^4$, $K_2 = 3,8 \cdot 10^{-4}$; $\rho = 2,3$ г/см³, $\alpha \geq 0,05$ г/см³, $m = 0,01 - 0,04$ г рассчитывали

$$n_\alpha = Ke^{-\frac{K_1}{\ln c/c_0}}, r, (l_0 - l).$$

Для определения l_0 использовали зависимость

$$l_0 = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\rho\pi N_0}}. \quad (27)$$

Попеременно меняя K' , K , m , и N_0 при постоянных средних значениях остальных параметров, рассчитывали $R = (l_0 + r)$ и r , как функцию этих переменных. На основании предложенных математических моделей были рассчитаны конечные значения размеров кристаллов и установлена взаимосвязь параметров, влияющих на процесс их роста (рисунки 3–8).

Из рисунка 3 видно, что по мере увеличения размера частиц затравки отмечается рост и конечного размера частиц после завершения процесса кристаллизации, так как общий размер кристаллов складывается из размера частиц затравки и приращения к нему вещества из раствора.

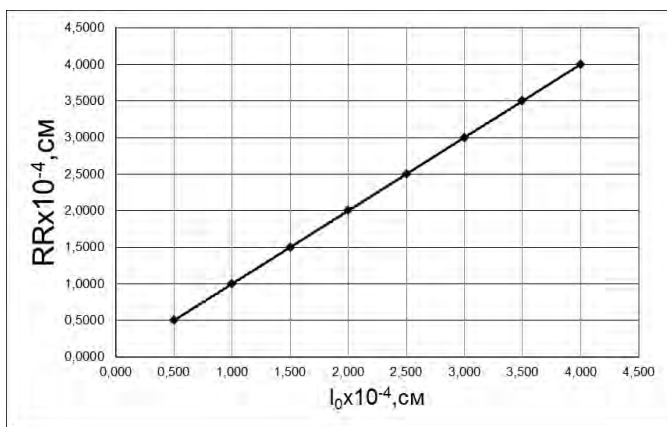


Рисунок 3 – Зависимость размера частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ от параметров затравки

Полученная зависимость (рисунок 4) размера частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ от числа готовых центров кристаллизации и скорости образования новых не противоречит экспериментально полученным данным по измельчению выпадающих частиц от числа вводимых затравок при неизменном объеме затравок.

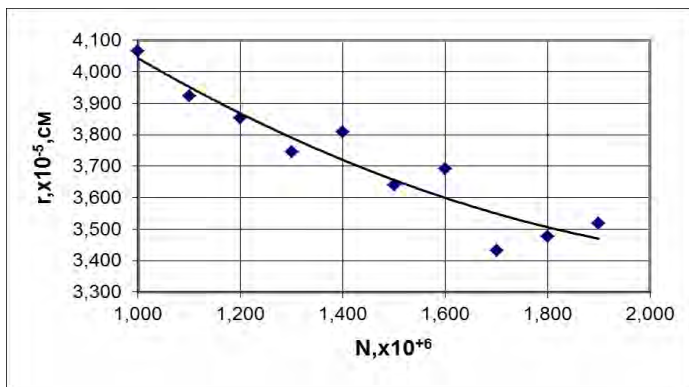


Рисунок 4 – Зависимость размера частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ от числа готовых центров кристаллизации

Несущественное влияние спонтанного зарождения центров кристаллизации $\text{Al}(\text{OH})_3$ из пересыщенного раствора (рисунок 5) свидетельствует о том, что доминирующее влияние на процесс кристаллизации оказывает число готовых центров, вносимых затравкой. Это подтверждается и практикой производства $\text{Al}(\text{OH})_3$, когда в виде затравок вводится до 60 % $\text{Al}(\text{OH})_3$ от его количества выпадающего из раствора.

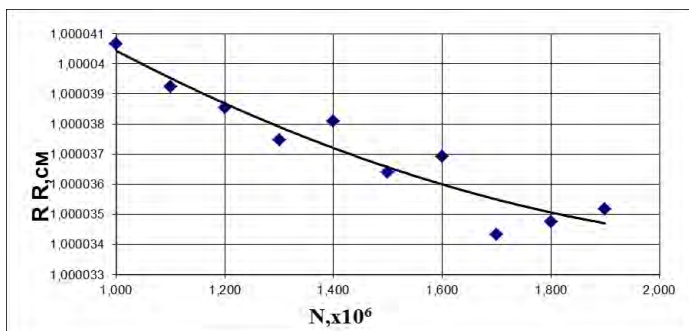
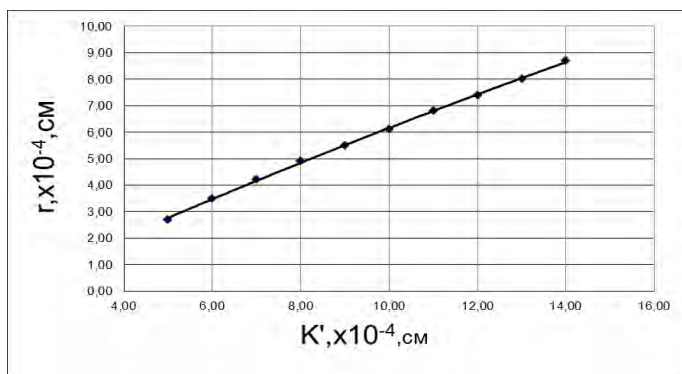
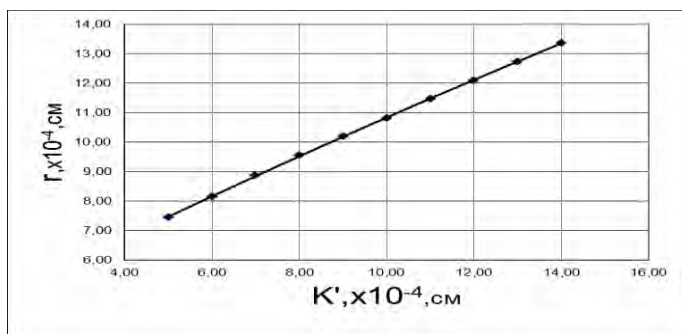


Рисунок 5 – Влияние спонтанного зарождения центров кристаллизации из пересыщенного раствора на размер включений $\text{Al}(\text{OH})_3$

Расчеты показали (рисунок 5), что основным параметром, влияющим на размер частиц, является не процесс зарождения кристаллов, а их рост на готовых центрах кристаллизации (затравке). Об этом свидетельствует анализ второй части уравнения, которая на несколько порядков меньше первой части уравнения. Величина K' характеризует скорость нарастания из раствора массы вещества на готовых центрах кристаллизации, поэтому увеличение его значения приводит к росту размера частиц.



а



б

Рисунок 6 – Влияние параметра кристаллизации (K') на величину прироста включения $\text{Al}(\text{OH})_3$ (а) и его полный размер (б)

Из рисунка 7 видно, что чем больше масса вещества, выделяющегося из раствора, тем выше результирующий размер частиц, об-

разующихся к концу процесса кристаллизации при фиксированном значении числа готовых центров кристаллизации

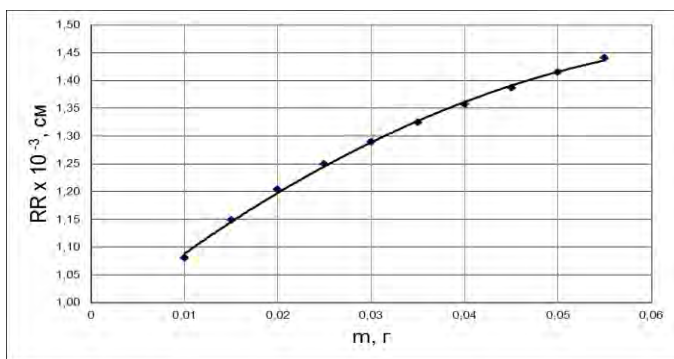


Рисунок 7 – Зависимость размеров Al(OH)_3 от массы вещества

При фиксированном значении размера затравки рост числа готовых центров приводит к измельчению частиц затравки, (рисунок 8), а так как конечные размеры определяются размерами частиц затравки плюс выделившееся из раствора вещество, то получившийся график зависимости уменьшения конечных размеров хорошо согласуется с физической картиной кристаллизации из раствора.

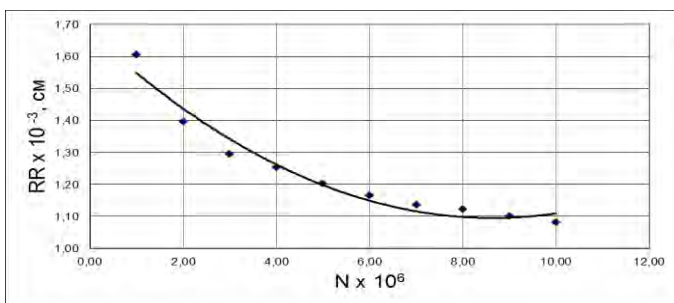


Рисунок 8 – Зависимость конечного размера частиц Al(OH)_3 от числа готовых центров кристаллизации

В результате проведенного анализа процесса кристаллизации Al(OH)_3 из раствора алюмината натрия предложена математическая

модель получения ультрадисперсных порошков $Al(OH)_3$ золь-гель методом для двух вариантов кристаллизации $Al(OH)_3$: 1 – процесс кристаллизации протекает из пересыщенного раствора без внешнего воздействия, 2 – с дополнительным механическим перемешиванием. Математическая модель показывает зависимость между параметрами, характеризующими процесс роста кристаллов из раствора, позволяет рассчитать конечное значение размеров кристаллов и установить взаимосвязь параметров, влияющих на процесс роста кристаллов.

Литература

1. **Анализ методов** профилактики пригара на поверхности стальных и чугунных отливок / Ю.А. Николайчик [и др.] // Литье и металлургия. – 2015. – № 1. – С. 23–28
2. **Николайчик, Ю.А.** Технологии приготовления и использования модифицированных наноконструированными материалами противпригарных покрытий для изготовления отливок из железоуглеродистых сплавов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04 / Ю.А. Николайчик; БНТУ. – Минск, 2013. – 22 с.
3. **Наноразмерные и ультрадисперсные частицы** в литейных технологиях / О.С. Комаров [и др.] // Литье и металлургия. – 2014. – № 2. – С.42–46.
4. **Хамский, Е.В.** Кристаллизация из растворов / Е.В. Хамский. – Л.: Наука, 1967. – 150 с.