

ДЕКОМПОЗИЦИЯ ГИББСИТА ИЗ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ В НИЗКОИНТЕНСИВНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПОЛЯХ

© 2023 г. Д. В. Зарембо¹, А. А. Колесников¹, В. И. Зарембо¹, *

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: zaremba@technolog.edu.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 11.10.2022 г.

Приводятся результаты лабораторных исследований практического приложения безреагентного метода тензоимпульсной регуляции в промышленном способе получения гиббсита из алюминатных растворов по методу Байера. При декомпозиции в регулятивных режимах размер и однородность кристаллов возрастает, наблюдается увеличение скоростей растворения затравки и кристаллизации гиббсита. Даны количественные характеристики степени превращений и определены параметры кристаллов гиббсита, полученного традиционным способом и в разных режимах регуляции. Описываются результаты рентгенофазового исследования и гранулометрического анализа изображений, полученных на растровом электронном микроскопе.

Ключевые слова: кристаллизация, гиббсит, кинетика, тензоимпульсная регуляция, гранулометрия, дисперсионный анализ

DOI: 10.31857/S0132665122600492, **EDN:** CGHCBA

ВВЕДЕНИЕ

Управление энергоемкими физико-химическими процессами с целью получения продуктов и материалов с заданными свойствами и гомогенным распределением свойств по объему и минимизации энергозатрат всегда было и остается актуальной задачей любого технологического процесса, тем более где протекают многостадийные термически активируемые процессы, сопровождающиеся массовым сбросом или поглощением энергии. Оксиды и гидроксиды алюминия широко используются в производстве глинозема и алюминия. В современных исследованиях уделяется большое внимание разработке новых методов получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов алюминия, что позволяет расширять существующие и открывать новые области применения данных материалов [1–5].

Описываемая в работе регуляция осуществляется подачей в систему внешней регулярной последовательности слабых (низкоинтенсивных) импульсов акустического давления с тактовой частотой (f) от сотен до тысяч килогерц, на фоне которой неравновесные процессы обретают пространственно-временную упорядоченность [6]. Уже более двух десятилетий нами исследуются и обобщаются проявления такого воздействия на конденсированные среды, претерпевающие фазовые и химические превращения. Здесь и кинетическая и фазово-переходная память реакционных сред, и высокая скорость неравновесных физических и химических процессов, и однородность свойств их продуктов (кристаллизация из расплавов и растворов, твердение мине-

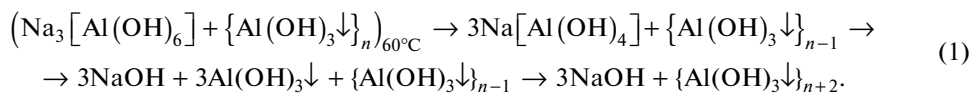
ральных вяжущих и композитов на их основе, получение гальванических покрытий и др. [7]). На основании этих наблюдений и в рамках теории “переходного комплекса” построена теоретическая основа используемого метода фоновой акустической регуляции [8]. В отличие от методов сонохимии, где применяют мощный директивный ультразвук [9], предлагаемый способ является низкоэнергетическим воздействием на процессы, что мы подчеркнули в его названии — тензоимпульсная регуляция (ТИР).

Поскольку процессы декомпозиции гиббсита из водных алюминатных растворов давно известны и хорошо регламентированы технологами [10], мы не будем останавливаться на представлении и анализе тех или иных вещественных моделей отдельных стадий этого совокупно сложного фазового превращения. Материал этой статьи направлен на продвижение в прикладную область именно метода безреагентного низкоэнергетического вмешательства в физические и химические превращения в конденсированных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для отработки и сравнения спонтанной и регулятивной процедур получения кристаллического гиббсита был использован классический процесс К.И. Байера по стандартной методике. В реактор для кристаллизации объемом 300 мл цилиндрической формы из нержавеющей стали с маточным раствором, состоящим из 120 мл дистиллированной воды и 80 мл концентрированного алюминатного раствора, пересыщенного натриевой щелочью против стехиометрического по NaAlO_2 на 60% (в пересчете на компоненты Na_2O : 283.0 г/л, Al_2O_3 : 291.0 г/л), загружалась затравка гиббсита массой 21.5 г в виде поликристаллических конгломератов. Форма, размер конгломератов и их составляющих кристаллов представлены на фотограммах (рис. 1), полученных на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Средний размер конгломератов (D) равен 46 мкм. Средний размер отдельных кристаллов $\langle d \rangle$ составляет 6.2 мкм. Кристаллы имеют кубическую, гексагональную и квазисферическую форму, встречаются друзы.

Реактор с пропеллерной мешалкой помещался в водяной термостат, где при температуре $(60.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ за время 7 ч происходила частичная декомпозиция раствора (изменение состава) с формированием кристаллического осадка гидроксида алюминия. По одной из наиболее правдоподобных версий этого превращения затравка гиббсита играет здесь жертвенную роль, растворяясь в избытке щелочи, тем самым пересыщая реакционную систему комплексами $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, что в итоге приводит к распаду раствора с выпадением осадка $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$:



Как видно из химических уравнений вещественного баланса, образующийся в результате распада алюминатного раствора гидроксид алюминия находится в контакте с горячим щелочным раствором, и пока алюминиевый продукт не обрел достаточной кристаллической стойкости, едкий натр оказывает свое тормозящее действие на кинетику выхода целевого продукта. На некоторых производствах глинозема применяют метод “мягкого” подкисления раствора, барботируя в него $\text{CO}_2\uparrow$ [10], что повышает выход целевого продукта. Но введение лишнего реагента усложняет технологию и сказывается на чистоте осадка.

Технологическая схема режима ТИР практически не искажает штатные условия проведения декомпозиции алюминатного раствора, поэтому мы использовали идентичное оборудование во всех экспериментах с тем различием, что сигнал ТИР от генератора импульсов тока подавался на реактор с раствором алюмината посредством акустического волновода [8].

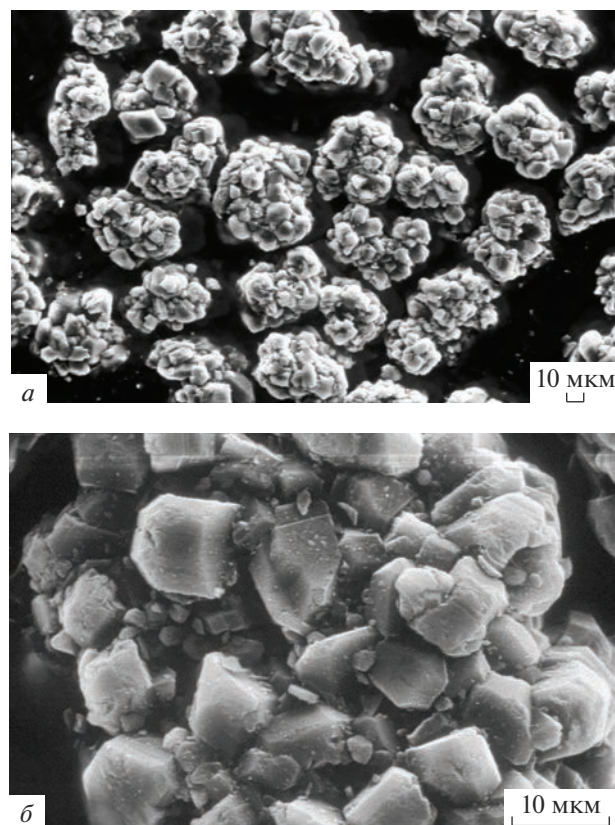


Рис. 1. Затравка гиббсита: на фотограммах полностью конгломерированная структура.

Через 7 ч реактор извлекался из термостата, охлаждался до комнатной температуры (~1 ч). Раствор с твердым продуктом подвергался ультратонкому вакуумному фильтрованию, после чего промытый фильтр с осадком помещался в сушильный шкаф, где доводился при температуре 120°C до постоянного веса и далее взвешивался на электронных весах с метрологической достоверностью 0.01 г. Спонтанный и регулятивные режимы исследований повторялись три раза.

Качественный анализ состава твердого продукта декомпозиции алюминатного раствора сочетал рентгеноспектральный анализ атомов с помощью микроанализатора энергодисперсионного типа Link 860 (комп. Link, Англия) и рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием дифрактометра “Geigerflex” – D/max-RC (корп. Rigaku, Япония).

Элементное исследование состава образцов проводилось методом электронно-зондового микроанализа (РМА), который основан на сравнении характеристических рентгеновских спектров анализируемого образца и стандартов известного состава. Чувствительность метода на используемом приборе составляет ~0.1 мас. %. Таким способом в осадке были идентифицированы атомы Al и O.

Рентгенофазовый анализ основан на регистрации дифракционных спектров отражения от фазовых структур в составе образца и идентификации их по соответствующему каталогу. Аморфная составляющая не регистрируется. Отражения с большой

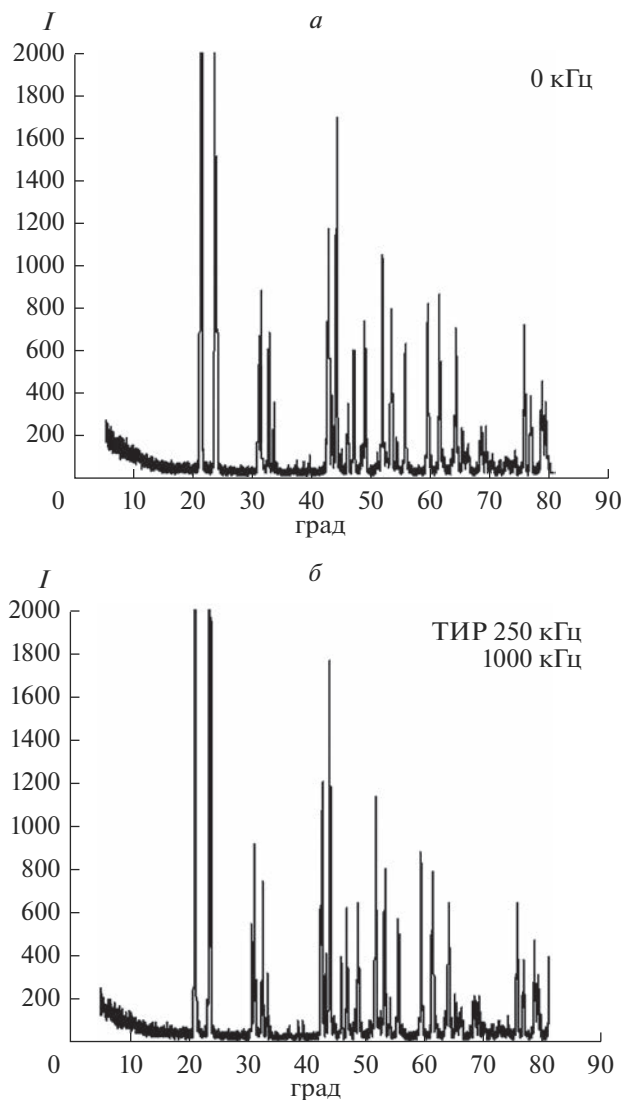


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов декомпозиции гиббсита: *a* – штатный режим синтеза, *б* – ТИР 250 и 1000 кГц.

шириной пиков могут соответствовать различным изоструктурным фазам с близкими параметрами решетки. Метрологическая достоверность РФА ~ 5 мас. % при наличии данных РМА. РФА порошков не требует особой пробоподготовки. Результаты анализа образцов кристаллов, полученных в штатном (спонтанном) режиме и в условиях ТИР при 250 и 1000 кГц, представлены на рис. 2.

Программное сопоставление рентгенограмм совместно с данными РМА не выявило различий в положении и амплитудах рефлексов – свидетельство об идентичности продуктов кристаллизации, а характерный вид спектров однозначно указывает на структуру гиббсита. Единственная особенность всех рентгенограмм – небольшая

Таблица 1. Сравнительные количественные результаты экспериментов по синтезу гиббсита

Частота ТИР f , кГц	Масса затравки m_0 , г	Масса осадка $\langle m_s \rangle_f$, г	$\langle \xi \rangle_f$	Надеж- ность α	Погреш- ность Δ_ξ	Доверительный интервал ($\xi_{\min}$, $\xi_{\max}$) $_f$	Эффективность ТИР $\langle \eta \rangle_f / \langle \eta \rangle_0$, %
0	21.5	37.4	1.74	0.95	0.13	(1.6, 1.9) $_0$	—
250		41.4	1.92		0.15	(1.8, 2.1) $_{250}$	25
1000		38.3	1.78		0.15	(1.6, 1.9) $_{1000}$	5.5

группа одинаковых пиков в сегменте 35–40 угл. град., некой примеси, количественно не превышающей 1%, однозначно идентифицировать которую не удалось. Возможно, это натриевые примеси (в [10] отмечается, что природный и синтетический гиббсит всегда содержат 0.2–0.3% Na_2O , и что промывание разбавленной или даже концентрированной соляной кислотой не приводит к снижению содержания натрия). В любом случае эта примесь имеет вещественную природу и не имеет отношения к ТИР.

Для определения кинетических характеристик процесса кристаллизации определяли совокупную массу продукта, выделившегося за 7 ч, поскольку кристаллическая затравка частично подвергалась механохимической деструкции и растворению, и отделить продукт распада компонентов маточного раствора от затравки не представлялось возможным. К тому же, как мы убедились по результатам РФА, составы, как затравки, так и нового осадка неразличимы. Наиболее простым и логичным представлялось оценивать эффективность используемой технологии синтеза гиббсита во всех режимах (ТИР на тактовой частоте f) как отношение конечной усредненной по результатам испытаний массы осадка $\langle m_s \rangle_f$ к массе затравки m_0 :

$$\langle \xi \rangle_f = \frac{\langle m_s \rangle_f}{m_0} = 1 + \frac{\langle \Delta m_s \rangle_f}{m_0} = 1 + \langle \eta \rangle_f, \quad (2)$$

где $\langle \Delta m_s \rangle$ — “привес” массы гиббсита, а $\langle \eta \rangle_f$ — технологический параметр эффективности использования затравки на частоте регуляции f .

Малая выборка опытных данных требует, задавшись надежностью α , воспользоваться эмпирическим стандартом Δ_ξ распределения погрешностей Стьюдента. Сравнение экспериментальных данных, представленных в табл. 1, свидетельствуют о не одинаковом, но воспроизводимом превышении выхода гиббсита во всех экспериментах по регуляции синтеза $\langle \xi \rangle_f$ против спонтанного.

Необходимо отметить пересечение всех доверительных интервалов и даже практическое поглощение такового (1.61, 1.87) $_0$ более широким (1.63, 1.93) $_{1000}$. Это свидетельствует о технологически значимом эффекте высокой производительности ТИР в области частот регуляции 200–500 кГц, который с целью оптимизации следует эмпирически “проходить” не так грубо, варьируя частоту f с шагом ~ 50 кГц.

В рассматриваемой технологии синтеза гиббсита на затравке процессы кристаллизации и растворения не разделимы. Эти процессы протекают с различной химической кинетикой и кинематикой массопереноса, поэтому нельзя ожидать для них общего максимума эффективности ТИР. Так что придется искать компромисс в “тонкой настройке” параметров регуляции.

Характер детализации состава порошков (габитуса) существенно зависит от режимов и способов диспергирования. Наиболее корректным для определения размеров частиц и статистических характеристик порошков представляется подход с использованием компьютерного программного анализа, при котором аналитическое “диспергирование” агрегатов (конгломератов) осуществляется с помощью специальных компьютерных математических оболочек (*ad hoc*) обработки изображений, полученных

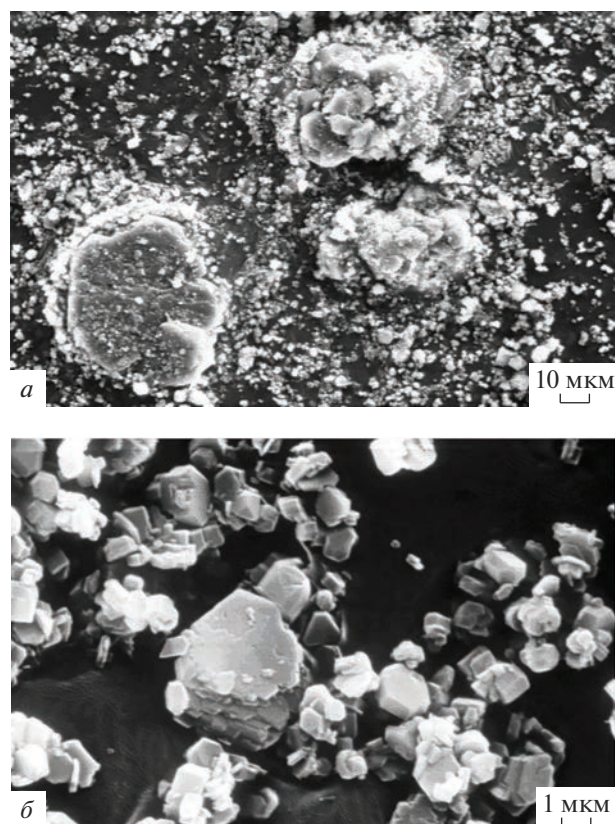


Рис. 3. Фотограммы порошка гиббсита, полученного в штатном режиме синтеза, при 600-кратном (а) и 6000-кратном (б) увеличении.

при оцифровке РЭМ-снимков, на которых хорошо различимы отдельные частицы и агрегаты.

Инструментально для целей визуального и дисперсионного анализа порошковой фракции продуктов синтеза гиббсита использовался растровый электронный микроскоп. Результаты визуального сравнения РЭМ-фотограмм препаратов порошков гиббсита, синтезированного в различных режимах (спонтанном и ТИР), приведены на рис. 3–5.

Из рис. 3 видно, что для гиббсита, полученного в штатном режиме, характерна явная неоднородность частиц по размерам и форме. Наряду с дисперсной фракцией присутствуют друзы и конгломераты со средним размером 57 мкм, а средний размер отдельных кристаллов составляет 1.1 мкм. Это свидетельствует о стохастичной поверхностной нуклеации в процессе синтеза гиббсита.

ТИР-синтез даже при визуальной оценке фотограмм показывает свободный от тонкодисперсной крошки однородный продукт (рис. 4).

Средний размер кристаллов при частоте ТИР 250 кГц составляет 1.5 мкм, а при 1000 кГц – 2.3 мкм. Дисперсная фракция кристаллов, полученных в режиме ТИР 1000 кГц, не содержит конгломератов и выраженных крупных включений. Это свидетельствует о подавлении формирования спорадически возникающих на кристаллических дефектах зародышей гиббсита.

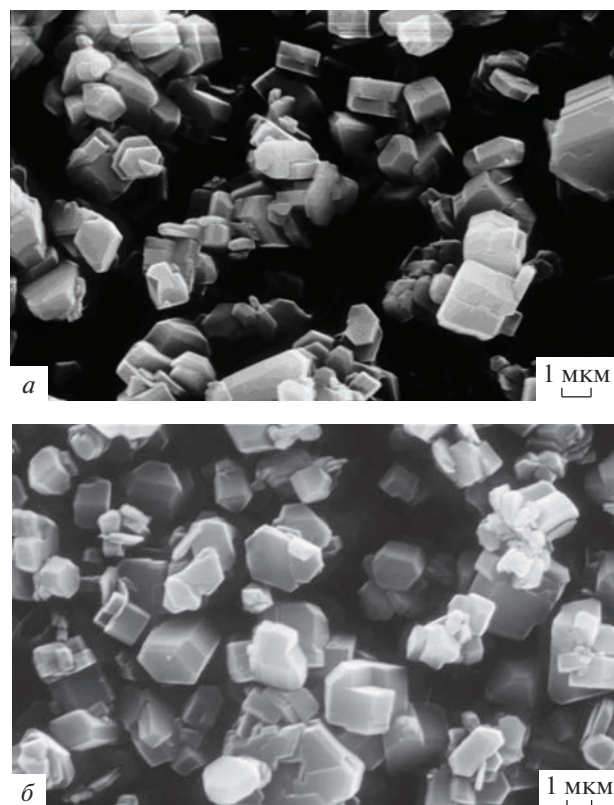


Рис. 4. Фотограммы кристаллов гиббсита, полученного при частоте ТИР 250 (а) и 1000 кГц (б), при 6000-кратном увеличении.

Полученные результаты позволили провести статистическую обработку геометрических параметров частиц порошков гиббсита, сформированного в различных режимах синтеза. Суть пробоподготовки для компьютерной гранулометрии образцов была таковой: малая порция порошка наносилась на полированную антистатическую подложку, которая подвергалась низкочастотному вибрационному воздействию. В результате порошок распределялся на подложке монослоем, который в дальнейшем контактно переносился на липкое лаковое покрытие стандартного столика РЭМ. Закрепленный таким способом препарат покрывался на установке катодного напыления JFC-1100 (комп. JEOL, Япония) тонким проводящим золотым слоем (~ 10 нм) для предотвращения электризации порошка и улучшения контраста изображения препарата.

После обработки результатов прямых метрологических измерений с помощью РЭМ были сформированы три группы массивов данных N_n представляющих случайные выборки замеров поперечников кристаллов, отфильтрованных после спонтанного (N_1) и регулятивных (N_2 – ТИР 250 кГц и N_3 – ТИР 1000 кГц) режимов синтеза. Далее была проведена стандартная статистическая обработка этих массивов с вычислением дискретных функций плотности вероятности $p_n [d_i \leq x < d_{i+1}]$ принадлежности среднего поперечника кристалла полусегменту $[d_i \leq x < d_{i+1}]$, где x – текущая линейная координата на оси поперечников d , а $d_{i+1} = d_i + \Delta d$ – дискретные значения разме-

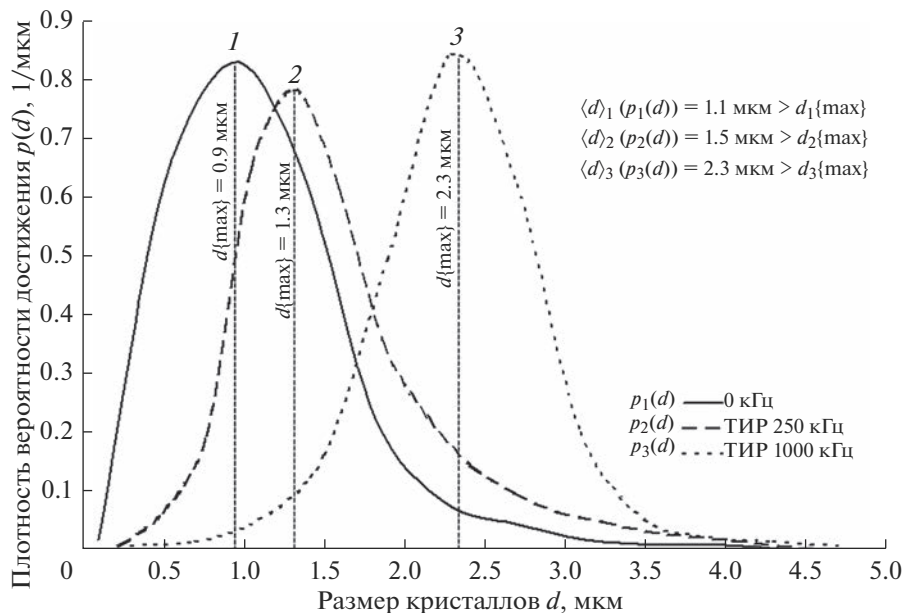


Рис. 5. Плотности распределения $p(d)$ кристаллов гиббсита в порошке по размерам d для спонтанного (1) и регулятивных (2 – ТИР 250 и 3 – ТИР 1000 кГц) режимов синтеза.

ров кристаллов на концах сегмента дискретизации $\Delta d = 0.1$ мкм, а подстрочный индекс $0 \leq i < N_n - 1$, $N_i[d_i]$ – подсчитанное число кристаллов размера $[d_i]$:

$$p_n[d_i \leq x < d_{i+1}] = \frac{N_i[d_i]}{N_n \Delta d} \equiv \frac{N_i[d_i \leq x < d_{i+1}]}{N_n \Delta d}. \quad (3)$$

По результатам расчетов по (3) построены параболически аппроксимированные гистограммы (рис. 5) для всех трех статистических массивов с вычислением средних размеров $\langle d \rangle_n$ частиц для каждого массива как математического ожидания x по формуле (4):

$$\langle d \rangle_n = \sum_i x p_n[d_i \leq x < d_{i+1}]. \quad (4)$$

Для оценки характера симметрии функций плотностей вероятности (3) подсчитаны наиболее вероятные значения размеров $d_n\{\max\}$ частиц порошков гиббсита, что соответствует координатам максимумов графиков (рис. 5):

$$\left\{ \frac{d}{dx} \left[p_n(x = d) \approx \lim_{\delta x \rightarrow \infty} \left(\frac{\delta N}{N_n \delta x} \right) \right] = 0 \right\} \rightarrow d_n\{\max\}.$$

Сводные данные расчетов по формулам (4) и (5) также приводятся на рис. 5.

Для всех режимов характерны кривые с малым вероятным средним размером частиц и сравнительно широким основанием с подозрением на мультимодальность в области крупных кристаллов. Заметна существенная асимметрия “основания” кривой распределения: большой разброс сравнительно редко встречающихся кристаллов более 2 мкм. Анализ гистограмм количественно подтверждают сделанные нами ранее оценки визуального анализа.

Вторая кривая распределения мало отличается от первой по среднему и экстремальному параметрам, и в правой части основания они весьма похожи по форме, но для второй кривой характерен более узкий максимум, и мелкой фракции, которой так богат спонтанно синтезированный гиббсит, здесь значительно меньше.

Гиббсит, полученный при ТИР 1000 кГц, показывает почти симметричную относительно медианы ($\langle d \rangle_3 = d_{3\{\max\}} = 2.3$ мкм) форму функции $p_3(d)$, что более чем вдвое превышает таковые для штатного режима. А область максимума для первой кривой (~ 1 мкм) почти 30-кратно превосходит плотность вероятности третьей. То есть, в режиме ТИР 1000 кГц мы синтезируем однородную крупнозернистую фракцию, легко отделяемую от маточного раствора фильтрованием, что перспективно для получения композиционных материалов на основе бемита, диаспора и разновидностей оксида алюминия [4, 5]. Вывод, сделанный нами ранее о компромиссном варианте поиска частотного оптимума эффективности ТИР синтеза гиббсита, подкрепляется результатами визуального и статистического анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессах растворения и кристаллизации происходят флуктуации управляющих параметров, меняется число и вид межмолекулярных связей, то есть имеются все необходимые условия для образования стохастических вихревых диссипативных структур автогенераторного типа [6] и возможности их регуляции внешними слабыми синхронными сигналами [11, 12]. Согласованное поведение вихревых диссипативных структур возникает как отклик на шумовые периодические входные сигналы. При этом подавляются некоторые колебательно-вращательные моды, сокращаются пути фазовых траекторий в пространстве, а это уменьшение числа степеней свободы в динамике системы и, в конечном счете, увеличение скорости процесса. Приведенные результаты подтверждают, что действие слабых акустических полей на процесс декомпозиции гиббсита из алюминатных растворов приводит к существенному изменению кинетики процесса. Эффективность синхронизации зависит от частоты внешнего шумового сигнала и имеет экстремальный характер.

В существующих на сегодняшний день технологиях производства оксида алюминия по методу Байера кристаллизация гиббсита длится 50–120 ч, поскольку технологические линии имеют разное аппаратное оформление и способы перемешивания. То, что кристаллизаторы огромны, не вызывает сомнения. Наша практика показала, что ТИР технология не боится эффекта масштабирования. Однако сложность исследованного совокупного процесса требует эмпирической корректировки по месту конкретного производства.

Технология ТИР практически неэнергозатратна, но ее применение в производстве гиббсита позволит существенно снизить энергоресурсы, тем самым уменьшить экологическую опасность химического предприятия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование тензоимпульсной регуляции кристаллизации гиббсита из алюминатных водных растворов с добавлением кристаллической затравки продукта показало при двух 4-кратно различающихся частотах воспроизводимый эффект увеличения скорости процесса синтеза целевого компонента. В низкоинтенсивном акустическом поле частотой 1000 кГц степень превращения гиббсита увеличивается на 25%. Гранулометрия частиц порошков гиббсита выявила существенное параметрическое улучшение качества кристаллов по однородности, форме и размерам, полученных в акустических полях. Инструментальный анализ элементного и структурного спектров

полученного осадка показал идентичность атомного состава и структурных параметров гиббсита, полученного в штатном и ТИР режимах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Danilevich V.V., Isupova L.A., Danilova I.G.* Characteristics optimization of activated alumina desiccants based on product of a centrifugal thermal activation of gibbsite // *Russian J. Applied Chemistry*. 2016. V. 89. № 3. P. 343–353.
2. *Sweegers C., Coninck H.C., Meekes H.* Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solution / and etc. // *J. Crystal Growth*. 2001. V. 233. № 3. P. 567–582.
3. *Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Ворошилов И.Л., Белан В.Н., Семенов Е.А., Лучков И.В.* Термодинамические свойства и роль воды в дисперсных оксидах в процессе превращения прекурсора-бемита на примере гидроксида и оксида алюминия в гидротермальных условиях в различных средах // *Журн. физической химии*. 2015. Т. 89. № 4. С. 605–610.
4. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A., Ararova A.A., Belan V.N., Danchevskaya M.N.* A new method for producing nanosized γ - Al_2O_3 powder // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2018. V. 63. № 10. P. 534–539.
5. *Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Васильев М.Г., Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н.* Влияние кислой среды на гидротермальный синтез бемита // *Журн. неорг. хим.* 2020. Т. 65. № 10. С. 1325–1330.
6. *Дыкман М.И., Макклиток П.В.Е., Маннелла Р., Стоке Н.* Стохастический резонанс при линейном и нелинейном отклике бистабильной системы на периодическое поле // *Письма в ЖЭТФ*. 1990. Т. 52. № 3. С. 780–782.
7. *Зарембо В.И., Зарембо Д.В.* Проявления стохастического резонанса в литейно-металлургических технологиях // *Литейщик России*. 2018. № 10. С. 22–25.
8. *Зарембо В.И., Колесников А.А.* Фоновое резонансно-акустическое управление гетерофазными процессами // *ТОХТ*. 2006. Т. 40. № 5. С. 520–532.
9. *Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.* Использование ультразвуковой обработки для получения сорбента на основе соединений цинка и гиббсита // *Журн. прикладной химии*. 2015. Т. 88. № 6. С. 912–918.
10. *Ивахнюк Г.К., Федоров Н.Ф.* Активный оксид алюминия // *СПб.: Изд-во ООО “Менделеев”*, 2014. 76 с.
11. *Коверда В.П., Скоков В.Н.* Взаимодействующие фазовые переходы под действием периодического возмущения // *Доклады академии наук*. 2014. Т. 457. № 1. С. 32–36.
12. *Скоков В.Н., Виноградов А.В., Решетников А.В., Коверда В.П.* Стохастический резонанс в кризисном режиме кипения при периодическом тепловыделении // *Теплофизика высоких температур*. 2016. Т. 54. № 3. С. 366–370.