

6
A-2

М В О — С С С Р

ТОМСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени С. М. КИРОВА

Д. Д. ТАРАНОВИЧ

На правах рукописи

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ
НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СУЛЬФАТА
АММОНИЯ В УСЛОВИЯХ
КОКСОХИМИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

Автореферат

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Томск — 1954 г.

Директивами XIX съезда Коммунистической партии Советского Союза по пятому пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР предусмотрено увеличение производственных мощностей по минеральным удобрениям, особенно в гранулированном виде.

Одним из видов минеральных удобрений является сульфат аммония, получаемый в коксохимическом производстве. В соответствии с требованиями агрохимии желательный размер частичек сульфата аммония определяется по ширине 0,2—1,0 мм и отношением длины кристалла к ширине равным двум. Технология производства сульфата аммония также резко улучшается при получении частичек такой величины. Размер частичек больше 0,2 мм по ширине совершенно необходим для нормальной работы центрифуг непрерывного и полунепрерывного действия. При определенных условиях кристаллизации гранулы нужной величины могут быть получены непосредственно в виде кристаллов.

Процесс кристаллизации в условиях коксохимического производства изучен совершенно недостаточно и «стандартный» метод производства сульфата аммония с точки зрения получения крупнокристаллического продукта является неуправляемым процессом. Вопросы формы и размеров кристаллов и возможности их улучшения остаются открытыми, а если и решаются, то экспериментальным путем. Недостаточная изученность кристаллизации сульфата аммония заключается в отсутствии количественных данных по критической скорости роста кристаллов, оптимальной пересыщенности маточного раствора и др., но наименее изученным остается влияние на форму и рост кристаллов химических факторов, то есть растворителя и примесей, содержащихся в маточном растворе. Задачей настоящей работы и является исследование химических условий роста кристаллов сульфата аммония.

Сульфат аммония, получаемый в обычных условиях, представляет собой тонкие, игольчатые призмы. В иностранных патентах указывается, что такая форма кристаллов обуславливается действием содержащихся в маточном растворе примесей железа и алюминия. В результате критического изучения литературы о влиянии примесей на форму кристаллов в процессе роста и собственных наблюдений автор принял и обосновал следующую точку зрения.

72481

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА

Нормальным ростом кристалла называют развитие зародыша в единичный кристалл с плоскими гранями при условии сохранения относительных скоростей роста граней. Многочисленные наблюдения аномального роста кристаллов в присутствии растворимых примесей не получили общепризнанного объяснения. Рядом исследователей было предположено, что изменение формы кристаллов вызывают те примеси, которые селективно адсорбируются гранями растущего кристалла. Теперь имеется много данных, чтобы эту точку зрения сформулировать так: на форму кристаллов влияют примеси, которые в результате совместной кристаллизации с основным веществом (преимущественно на некоторых гранях) образуют аномальные смешанные кристаллы.

Мокиевским и автором данной работы было экспериментально доказано, что изменение формы кристалла примесями является следствием замедления скорости роста некоторых граней кристалла. Таким образом, раскрытие явления аномального роста кристалла в присутствии примеси сводится к установлению причины замедления роста тех или иных граней кристалла.

Академик В. Г. Хлопин еще в 1924 г. указал на особую роль изоморфизма при переходе примеси из раствора в твердую кристаллическую фазу и на то, что распределение примеси в случае наличия изоморфизма протекает по закону распределения вещества между двумя не смешивающимися растворителями. Школой Хлопина (Б. А. Никитин, М. А. Толстая, Э. М. Иоффе), применявшей в качестве индикаторов радиоактивные элементы, установлено, что закон распределения Бертло-Нериста точно приложим только для истинно изоморфной пары веществ. По способу изоморфного замещения аномальные смешанные кристаллы принципиально отличаются от истинно изоморфных тем, что замещение происходит не ион за ион, или атом за атом, или молекула за молекулу, а «участками кристаллической решетки каждого из компонентов различной степени сложности от размеров элементарной ячейки до сравнительно больших» (Хлопин). Способ замещения определяет ряд особенных свойств, которые отличают аномально смешанные кристаллы от истинно изоморфных систем. Наиболее характерные из них это — наличие нижней границы смешиваемости и уменьшение скорости кристаллизации.

По Банну образование аномально изоморфных секторов у кристалла возможно при наличии двумерного подобия кристаллических решеток кристалла — основы и примеси и если остальные части структуры решеток не являются подобными.

Сущность механизма изменения формы кристалла в присутствии примеси заключается в следующем. На гранях твердого тела при определенных условиях, зависящих от скорости кристаллизации и концентрации примеси, возможно образование новой твер-

дой фазы, если в плоскости сопряжения кристаллические решетки основного вещества и примеси удовлетворяют принципу кристаллохимического соответствия (Данков). Если новая твердая фаза является аномальным смешанным кристаллом, то, по гипотезе Хмелевской и Банна, образовавшийся нестабильный трехмерный комплекс, возникающий при накоплении растворенного вещества около примеси, будет растворяться. Чередование роста и растворения на некоторых гранях кристалла ведет к торможению их роста и обуславливает изменение габитуса кристалла. При умеренной нестабильности трехмерного комплекса наблюдается медленный рост грани с частичным включением примеси. Так, Иоффе и Никитин показали, что аномальные смешанные кристаллы могут находиться в истинном устойчивом равновесии с раствором. «Захват» основным веществом примеси наблюдается при наличии последней в количествах, не насыщающих раствор, и поэтому рассматривается как явление адсорбции. То обстоятельство, что захват примеси гранью анизотропного тела происходит в процессе роста граней и носит резко выраженный избирательный характер, позволяет, исходя из простых кинетических представлений, рассматривать этот процесс как сокристаллизацию.

Грани кристалла, на которых сокристаллизации примеси не происходит, могут быть двух типов: грани, скорость роста которых, вследствие кристаллохимического несоответствия кристалла — основы и примеси, не изменяется, и грани, рост которых тормозится особенно сильно. Вероятно, что особая роль в замедлении роста принадлежит внешней зоне аномально изоморфного сектора кристалла, как пересыщенной смешанной зоне: существование такой зоны для системы азотно-кислый барий — метиленовая синь доказано Иоффе и Никитиным.

Методика исследования. Изучение вопросов кристаллизации сульфата аммония основывалось на исследовании роста единичного кристалла путем измерения скоростей роста его граней. За основу взят планетарный метод выращивания кристаллов, предложенный Мокиевским. Кристаллизатор помещался в термостат. Пересыщенный раствор создавался однократным понижением температуры насыщенного раствора. В качестве зародышей брались кристаллы сульфата аммония формы, наиболее близкой к заводскому продукту и напоминающей по внешнему виду комбинацию гексагональной призмы и гексагональной дипирамиды. Скорость роста граней кристалла-зародыша определялась измерением кристалла до и после опыта под микроскопом. Кристаллизация сульфата аммония исследовалась при двух температурах насыщения раствора — 40° и 60°, сперва на чистых препаратах, затем в заводском маточном растворе.

Результаты исследования роста кристаллов в искусственных маточных растворах

Критическая скорость роста кристалла сульфата аммония в чистом растворе, насыщенном при 40° , достигалась при понижении температуры на 2° и для граней псевдогексагональной призмы определена в $0,06$ мм/час. В растворе, насыщенном при 60° , она достигалась при понижении температуры на $1,5^\circ$, скорость роста граней псевдогексагональной призмы была $0,092$ мм/час. Найденные критические скорости роста граней кристалла сульфата аммония в чистом растворе являются максимальными скоростями роста и могут служить критерием для оценки процесса кристаллизации в других условиях.

Изучение влияния примесей алюминия, закисного и окисного железа на рост кристаллов сульфата аммония проводилось при содержании каждой из примесей в пределах от $0,005$ г до $0,04$ грамма в 100 мл раствора. Дальнейшее увеличение содержания примеси, до $0,2$ грамма в 100 мл, также изучалось, но оказывается оно незначительно.

Примеси замедляют рост кристалла; наиболее сильное воздействие оказывает окисное железо. Больше замедление роста испытывают грани псевдогексагональной призмы; в растворе, насыщенном при 40° , в присутствии окисного железа в количестве $0,04$ г/100 мл скорость роста граней уменьшилась с $0,06$ мм/час до $0,003$ мм/час, в растворе, насыщенном при 60° , — с $0,092$ мм/час до $0,006$ мм/час, то есть в 15 — 20 раз. Рост кристалла в направлении третьей оси замедляется при этом только в три раза. Поэтому присутствие в маточном растворе алюминия, закисного и окисного железа вызывает образование удлиненных кристаллов сульфата аммония. На основании полученных данных показано уменьшение объемной скорости роста кристалла в зависимости от содержания примеси.

Проведенными опытами определено количественно влияние примесей алюминия, закисного и окисного железа на рост кристалла сульфата аммония. Установлено, что наиболее интенсивный рост кристалла имеет место в чистом растворе. Подтверждено положение о том, что критическая скорость роста увеличивается с увеличением температуры маточного раствора.

Исследование роста кристаллов в заводских маточных растворах

Установлено, что органическая часть маточного раствора непосредственного влияния на рост кристаллов не оказывает. Так, после добавки к заводскому маточному раствору щавелевой кислоты,

с целью связывания в комплексные соединения ионов примесей алюминия и железа, скорости роста граней псевдогексагональной призмы кристалла были близки к скоростям роста в чистом растворе.

Приведенными опытами обнаружена резкая разница между скоростями роста кристаллов в искусственном и в заводском маточных растворах. Если в искусственном маточном растворе, содержащем алюминий в количестве $0,04$ г/100 мл и железа — $0,2$ г/100 мл, скорости роста граней призмы были равны нулю, то в заводских растворах при том же содержании алюминия и железа наблюдалась устойчивая скорость роста этих граней призмы, составлявшая половину скорости роста их в чистом растворе. Приведены доводы в пользу того представления, что примеси железа и алюминия образуют комплексные соединения с органической частью маточного раствора, благодаря чему действующая концентрация примеси в маточном растворе резко снижена. Показано, что конечная форма кристаллов сульфата аммония, получаемого в условиях коксохимического производства, определяется не только влиянием примесей, но и формой кристаллов-зародышей; кристаллы-зародыши, образующиеся в сильно пересыщенном растворе, имеют форму игл.

Предлагается удаление примесей железа и алюминия путем фильтрации маточного раствора после пиридиновой установки; доказывається, что скорость роста кристаллов после этого будет близка к скоростям роста в чистом растворе. Удаление примесей из маточного раствора и постоянный энергичный перелив у сатуратора являются действенными способами регулирования роста кристаллов сульфата аммония.

Выводы

1. Присутствие в маточном растворе примесей алюминия, закисного и окисного железа оказывает влияние, в процессе роста, на форму кристаллов сульфата аммония; наиболее сильно воздействие окисного железа.
2. Изменение формы кристаллов сульфата аммония примесями является результатом преимущественного замедления скорости роста граней псевдогексагональной призмы, ведущего к образованию удлиненных кристаллов. Поэтому влияние примеси на форму кристалла можно выразить количественно — величиной скорости роста грани.
3. Замедление роста граней кристалла вызывают примеси, которые в результате совместной кристаллизации с основным веществом (преимущественно на некоторых гранях) образуют аномальные смешанные кристаллы.

4. Органическая часть маточного раствора не содержит поверхностно-активных веществ, способных изменить форму кристаллов сульфата аммония.

5. Действующая концентрация примесей в маточном растворе сатуратора меньше определяемой аналитически, вследствие связывания примеси железа и алюминия органической частью маточного раствора в комплексные ионы. Скорость роста граней псевдогексагональной призмы в исследованном техническом маточном растворе составляла около половины скорости роста в чистом растворе. Объемная скорость роста кристалла при этом также понижается в два раза.

6. Удлиненная форма кристаллов сульфата аммония не является результатом только воздействия примесей, но и результатом образования игольчатых зародышей в сильно пересыщенном маточном растворе.

7. Удаление габитусоизменяющих примесей из маточного раствора может быть обеспечено путем фильтрования раствора после пиридиновой установки.

8. Химические условия кристаллизации сульфата аммония будут улучшены при непрерывной подаче кислоты в сатуратор и работе с постоянным объемом маточного раствора, поскольку при этом обеспечивается более равномерное связывание примесей органической частью маточного раствора в комплексные ионы.

9. Физические условия кристаллизации могут быть заметно улучшены при работе сатуратора с постоянным энергичным переливом и соответственно увеличенной мощностью циркуляционного насоса.

10. Планетарный метод выращивания монокристалла может служить количественным методом исследования промышленных процессов кристаллизации солей.

