

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.65

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
 ДЕВЯТИВОДНОГО МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ. II

С. Г. БАБАЯН, С. С. ИСАХАНЫАН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Исследована кинетика кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при разных скоростях перемешивания с применением радиоактивного изотопа натрия — Na^{22} . Показано, что процесс кристаллизации осуществляется в две стадии. Исследован гранулометрический состав твердой фазы: показано, что на протяжении всего процесса в гетерогенной системе присутствуют в большом количестве кристаллы постоянного минимального объема. Выявлена независимость включений маточного раствора от интенсивности перемешивания кристаллизующего раствора. Высказано предположение о возможности организации и оформления фазы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в две стадии.

Интенсивность перемешивания пересыщенного раствора является одним из основных факторов, влияющих на кинетику кристаллизации.

В общем случае можно считать, что интенсивное перемешивание пересыщенного раствора в индукционном периоде благоприятствует процессу зародышеобразования [1]; заметно увеличивается число и скорость образования зародышей [2]. Вследствие увеличения числа зародышей N_z средний размер выпавших кристаллов $r_{\text{ср}}$ заметно увеличивается, твердая фаза выделяется более дисперсной [3].

Как и всякие гетерогенные реакции, рост кристаллической грани является поверхностным процессом. Структура и толщина поверхностного (диффузионного) слоя δ имеет принципиальное значение для кристаллизационных процессов. Современная гидродинамика дает четкое и точное определение диффузионного слоя δ . По Левичу [4], толщина прандтлевского пограничного слоя δ_0 определяется как расстояние от поверхности твердого тела, на котором скорость перемешивания раствора достигает 99% скорости основного потока.

В интенсивно перемешиваемом растворе следует ожидать уменьшения δ_0 . Так, например, Марк [5] считает, что при интенсивном перемешивании диффузионный слой практически сшивается. На поверхности кристалла сохраняется пленка раствора, обладающая свойствами адсорбционной фазы Фольмера [6, 7].

В первом сообщении нами было показано, что в процессе зарождения и роста кристаллы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ характеризуются включениями чрезвычайно большого количества маточного раствора [8]. Следовательно, кинетика кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ должна сильно зависеть от интенсивности перемешивания кристаллизующей среды. С другой стороны, несомненный интерес представляет возможность проверки выдвинутой нами рабочей гипотезы о двухстадийном протекании процесса кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть

Кинетика кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ изучалась по описанной нами методике [8]. Исследование велось при скоростях мешалки 650

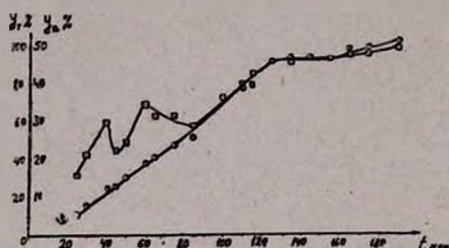


Рис. 1. Зависимость количества $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, перешедшего в твердую фазу, от времени t ($n=650$ об/мин.; I—по данным измерения активности, II—по данным титрации).

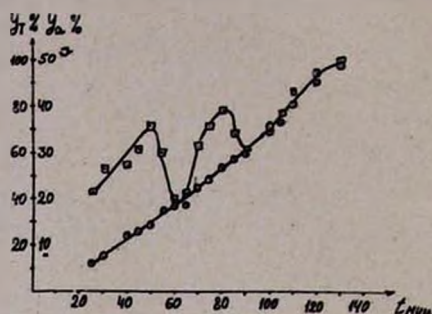


Рис. 2. Зависимость количества $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, перешедшего в твердую фазу, от времени t ($n=1000$ об/мин.; I—по данным измерения активности; II—по данным титрации).

и 1000 об/мин ($t=14^\circ$). Результаты опытов показаны на рисунках 1 и 2. Кривые на рисунках имеют четко выраженный S-образный вид,

что позволяет обработку экспериментальных данных производить по уравнению Колмогорова—Сироты, приведенному нами в первом сообщении [8]:

$$y = y_0 [1 - \exp(-At^b)]. \quad (1)$$

Из рисунка 3 видно, что экспериментальные данные, в пределах ошибки опыта хорошо описываются уравнением (1). Рассчитанные коэффициенты A и b при $n=650$ об/мин оказались равными для первой стадии: $A = 4,99 \cdot 10^{-4}$, $b = 1,66$; для второй: $A = 2,06 \cdot 10^{-2}$, $b = 0,97$. При $n = 1000$ об/мин для первой стадии: $A = 9,16 \cdot 10^{-4}$, $b = 1,53$; для второй: $A = 1,39 \cdot 10^{-11}$, $b = 5,45$.

Скорость снятия пересыщения dy/dt была рассчитана дифферен-

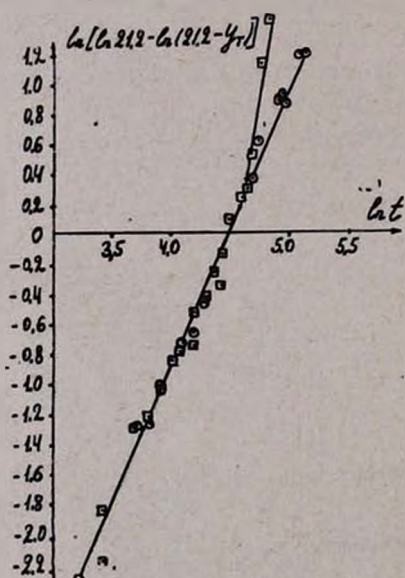


Рис. 3. Зависимость логарифма постоянной b от времени t $\odot$ — $n=650$ об/мин., $\square$ — $n=1000$ об/мин.

цированием уравнения (1) по времени. Результаты подсчетов занесены в таблицу 1.

Гранулометрический состав твердой фазы в каждый момент кристаллизации t исследовался по описанной ранее методике [8]. Результаты измерений занесены в таблицу 2 и показаны на рисунках 4—6.

Таблица 1

$n = 650$ об/мин				$n = 1000$ об/мин			
t , мин	dy/dt	t , мин	dy/dt	t , мин	dy/dt	t , мин	dy/dt
25	0,130	110	0,058	25	—	75	0,16
30	0,146	115	0,054	30	0,15	80	0,18
40	0,159	125	0,047	40	0,16	85	0,21
45	0,099	135	0,040	45	0,16	90	0,33
50	0,165	145	0,035	50	0,16	100	0,43
60	0,166	155	0,030	55	0,16	105	0,39
65	0,166	165	0,026	60	0,16	110	0,32
75	0,157	175	0,022	65	0,16	120	0,15
85	0,148			70	0,16	130	0,10

Таблица 2

Изменение гранулометрического состава твердой фазы в зависимости от количества $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, закристаллизовавшегося к моменту времени t ($n = 1000$ об/мин.).

y , г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$N \cdot 10^{-8}$	$\Sigma S \cdot 10^{-2}$, см^2	$V_{\text{min}} \cdot 10^9$, см^3	$\bar{V} \cdot 10^9$, см^3	$\bar{f} \cdot 10^3$, г/мин
7,41	0,34	36,4	0,5	52,9	1,9
14,08	0,36	57,3	0,5	48,0	2,5
15,90	0,67	60,7	0,5	51,1	3,1
18,09	0,50	62,6	0,5	59,8	2,4
19,00	1,27	87,8	0,5	63,3	1,2

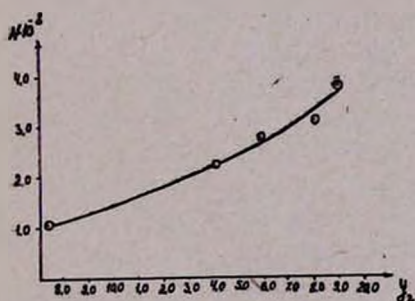


Рис. 4. Изменение числа кристаллов твердой фазы в процессе кристаллизации.

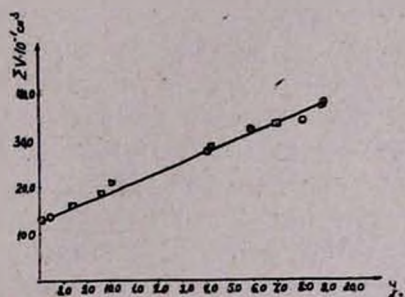


Рис. 5. Суммарный объем кристаллов твердой фазы, выпавших в разные моменты кристаллизации ($\square$ — $n = 300$ об/мин., $\circ$ — $n = 1000$ об/мин.).

Обсуждение результатов

Кристаллизация $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при высоких скоростях перемешивания, как и при малых, состоит из двух последовательных процессов

с различными значениями постоянных A и b . Примечателен тот факт, что, начиная с некоторой интенсивности перемешивания кристаллизующей среды, начальные стадии кристаллизации при 650 и 1000 об/мин практически совпадают. Это свидетельствует о том, что увеличение интенсивности перемешивания не влияет на скорость снятия пересыщения. Действительно, скорости снятия пересыщения на первой стадии кристаллизации при $n = 650$ и 1000 об/мин равны $\sim 0,16$ г/мин.

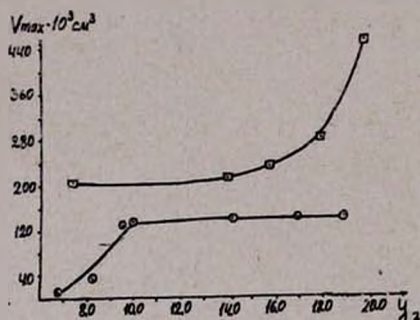


Рис. 6. Изменение максимального объема кристаллов V_{max} в зависимости от y_2 при разных скоростях перемешивания (I — $n = 300$ об./мин.; II — $n = 1000$ об./мин.).

ние поверхности S . Действительно, начальный момент второй стадии процесса (интервал времени 90—100 мин) характеризуется переходом в твердую фазу 2,5 г $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1 и 2). При скорости снятия пересыщения 0,16 г/мин в твердую фазу должно было перейти 1,48 г метасиликата натрия. Переход этого количества реализуется путем роста кристаллов, образовавшихся на ранних стадиях кристаллизации. Увеличение скорости снятия пересыщения до 0,43 г/мин и числа кристаллов N — следствие возрастания массы кристаллов минимального объема на 1,06 г. Этой массе соответствует $\sim 9,0 \cdot 10^8$ кристаллов минимального объема. При таком увеличении числа кристаллов N , естественно, средний размер уменьшился бы. В действительности же число кристаллов увеличивается только на $\sim 0,8 \cdot 10^8$.

Этому количеству соответствует масса кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ равная 0,92 г, что составляет 6,0% от общей массы, выпавшей к моменту времени $t = 100$ мин. Переход в твердую фазу такого количества метасиликата натрия, естественно, не может увеличить скорость снятия пересыщения в 2,7 раза. Этот факт, скорее всего связан с резким укрупнением кристаллов минимального объема. На второй стадии процесса V_{max} увеличивается более чем в два раза (рис. 6).

Чувствительной характеристикой процесса кристаллизации является скорость роста кристаллов $\bar{f}$. Считается, что линейная скорость роста кристаллов прямо пропорциональна степени пересыщения [7]. При малых скоростях перемешивания кристаллизующего ра-

Эта величина почти на порядок больше dy/dt при $n = 300$ об/мин [8]. Вторая стадия характеризуется увеличением dy/dt , вновь падающей при снятии пересыщения на 90%. Дальнейшее снятие пересыщения при $n = 650$ об/мин осуществляется уже в течение продолжительного времени (~ 65 мин). Увеличение dy/dt ($n = 1000$ об/мин) сопровождается некоторым увеличением числа кристаллов N (рис. 4). Переход в твердую фазу дополнительного количества $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ должен вызвать уменьшение среднего объема кристаллов $\bar{V}$ и увеличе-

створа ($n = 300$ об/мин) на первой стадии процесса $\bar{f}$ возрастает пропорционально снятию пересыщения до значения, равного $0,9 \cdot 10^{-5}$ см/мин; вторая стадия характеризуется резким уменьшением $\bar{f}$, однако пропорциональная зависимость от степени пересыщения сохраняется. Характер изменения $\bar{f}$ вполне соответствует экспериментальным данным, приведенным нами в первом сообщении [8]. Начальный момент первой стадии характеризуется выпадением в твердую фазу большого числа кристаллов N , которое достигнув максимального значения, вновь уменьшается. Скорость образования новых центров кристаллизации значительно меньше скорости растворения кристаллов, образовавшихся в начальный момент кристаллизации. Линейная скорость роста кристаллов, оставшихся в пересыщенном растворе, резко возрастает. Массовая кристаллизация по всему объему сопровождается уменьшением величины $\bar{f}$. В известной мере такая зависимость сохраняется и при больших скоростях перемешивания.

Линейная скорость роста кристаллов возрастает до максимального значения ($\bar{f} = 3,1 \cdot 10^{-5}$ см/мин), после чего при дальнейшем снятии пересыщения падает (табл. 2). Однако, характер образования центров кристаллизации совершенно иной. В начальный момент кристаллизации образуется малое число центров кристаллизации, которое возрастает по мере протекания процесса пропорционально снятию пересыщения (рис. 4). Эта зависимость сохраняется до конца первой стадии.

Начальный момент второй стадии характеризуется увеличением скорости роста кристаллов $\bar{f}$. На этой стадии, в случае образования новых центров кристаллизации, следовало бы ожидать уменьшения величины $\bar{f}$. Действительно, нет оснований полагать, что с переходом в твердую фазу дополнительного количества $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при степени снятия пересыщения на 60—65% линейная скорость роста увеличится. Приведенный анализ показывает, что число кристаллов и поверхность S увеличиваются не вследствие образования новых центров кристаллизации. Скорее всего этот факт связан с природой кристаллизующейся системы, проявляющейся в резком укрупнении кристаллов максимального объема.

Отход от общепринятых представлений о зависимости процессов зародышеобразования и роста кристаллов от интенсивности перемешивания указывает на глубокие качественные изменения, происходящие в пересыщенном растворе Na_2SiO_3 в момент кристаллизации.

Принято считать, что с ростом скорости перемешивания значительно облегчается образование трехмерных зародышей, увеличивается число кристаллов, что приводит к уменьшению среднего $\bar{V}$ и максимального V_{max} объемов кристаллов твердой фазы. Экспериментальные данные, полученные нами, вполне определенно свидетельствуют, что с увеличением интенсивности перемешивания число N падает, на конечной стадии значительно возрастает V_{max} .

Сравнительно небольшое количество центров кристаллизации, зарегистрированное при исследовании гранулометрического состава твердой фазы при $n=1000$ об./мин, может быть следствием интенсивной оствальдовой перекристаллизации (в особенности, на начальной стадии), при которой кристаллы с объемом $V_{\min} < V_{кр}$ растворяются достаточно быстро. Наиболее благоприятные условия для перекристаллизации создаются на первой стадии процесса, при образовании и формировании кристаллов твердой фазы. Поскольку кристаллизующаяся

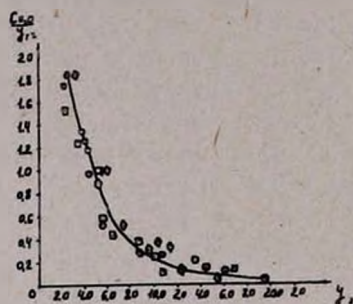


Рис. 7. Зависимость отношения включенного количества воды к количеству твердой фазы, выпавшей в момент времени t , от степени снятия пересыщения ($\odot$ — $n=300$ об./мин., $\square$ — $n=650$ об./мин.; $\diamond$ — $n=1000$ об./мин.).

среда характеризуется сравнительно небольшим числом центров кристаллизации (рис. 4), кристаллы растут достаточно медленно; не исключено, что кристаллы твердой фазы подвергаются, наряду с оствальдовой, и структурной перекристаллизации.

Данные, приведенные в таблице 2, свидетельствуют об отсутствии оствальдовой перекристаллизации на первой стадии процесса. Действительно, на этой стадии максимальный и средний объемы кристаллов изменяются симбатно. В результате образования новых центров кристаллизации объема $V_{\min} > V_{кр}$, средний объем кристаллов не растет. По мере снятия пересыщения, число кристаллов минимального объема из-за трудности образования трехмерного зародыша должно уменьшиться. В этом случае следует ожидать укрупнения $V_{\min}$. Данные же, приведенные в таблице 2, свидетельствуют об обратном.

Минимальный объем кристаллов в течение всего процесса постоянен, а число их к первой стадии значительно увеличивается. Наблюдается картина, аналогичная той, которая имеет место при малых скоростях перемешивания [8]. Это явление может быть объяснено при допущении, что кристаллы минимального объема в особенности на начальной стадии второго процесса, образуются при распаде кристаллов, выделившихся на ранних стадиях. На второй стадии процесса $\bar{V}$ ($V_{\min} = \text{const}$) изменяется вследствие укрупнения кристаллов объема $V_{\text{ма.}}$ (рис. 6).

Структурная перекристаллизация характерна для кристаллов, имеющих небольшую скорость роста или растущих в растворах слабого пересыщения. При кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ структурная перекристаллизация, вероятно, способствует процессу зарождения и оформления фазы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Несмотря на реальную возможность усовершенствования структуры на первой стадии процесса, характеризуемой включениями большого количества маточного раствора [8]

(рис. 1 и 2), структурная перекристаллизация не происходит. Этот вывод легко подтверждается при анализе экспериментальных данных, полученных при исследовании кинетики кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с помощью радиоактивного изотопа натрия — Na^{23} при $n = 300, 650$ и 1000 об/мин.

На рисунке 7 показана зависимость отношения количества включенной воды к массе кристаллов, перешедшей в твердую фазу, от степени снятия пересыщения при разных скоростях перемешивания. Как видно, участие пересыщенного окклюдированного раствора в процессе зарождения и формирования кристаллов твердой фазы является закономерным процессом, не зависящим от условий кристаллизации. Этот факт достаточно убедительно свидетельствует о том, что аномальная кристаллизация $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ не является следствием неравновесного роста.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 22 XI 1966

ԻՆԸ ՄՈԼԵԿՈՒԼ ԶՈՒՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ. II

Ս. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ս. Ս. ԻՍԱԽԱՆՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է նատրիումի հիդրոմետասիլիկատի բյուրեղացման կինետիկան խառնման տարբեր արագությունների դեպքում, Na^{23} ռադիոակտիվ իզոտոպի օգնությամբ: Ցույց է տրված, որ բյուրեղացման պրոցեսն ընթանում է երկու փուլով և որ մալր լուծույթի ընկալման քանակները բյուրեղների կողմից կախված չեն ուսումնասիրվող լուծույթի խառնման ինտենսիվությունից: Ուսումնասիրված է պինդ ֆազի հատիկաչափական կազմը: Ցույց է տրված, որ բյուրեղացման պրոցեսի ողջ ընթացքում հետերոգեն սիստեմում առկա են լինում նվազագույն ծավալով բյուրեղները:

Փորձնական տվյալների անալիզի հիման վրա ենթադրվում է անիոնային ռադիկալից և հիմնային հողալկալիական մետաղների կատիոններից $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ առանձին կոմպլեքսների կազմվելու և ձևավորվելու հնարավորությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Янчук, Тр. Одесск. ун-та, 148, 3, 21 (1958).
2. Н. Neils, Fretbergen Forschung. A, 123, 405 (1959).
3. Л. Н. Матусевич, Сб. „Рост кристаллов“, АН СССР, Москва, 1957, стр. 212.
4. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физмат, Москва, 1959, стр. 47.
5. R. Marc, Z. phys. Chem., 79. 71 (1912).
6. M. Volmer, Z. phys. Chem., 102, 267 (1922).
7. Дж. Маллин, Металлургия, Москва, 1965, стр. 168.
8. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, М. Г. Манвелян, Арм. хим., ж., 21, 198 (1968).