

© ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ  
ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

---

# МАССОВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

*Научные труды*

В ы п у с к I



МОСКВА—1975

МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ  
РАВНОВЕСИЙ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

*Т. Г. ПЕТРОВ, Ю. О. ПУНИН, Е. Б. ТРЕЙВУС, В. Д. ФРАНКЕ,  
О. И. АРТАМОНОВА, А. Э. ГЛИКИН, В. П. НИКОЛАЕВА*

<sup>у</sup>

В настоящей работе описан метод, предложенный ранее [1, 2] для изучения процессов, происходящих на границе кристалл — раствор при росте или растворении кристаллов в термостатируемой кювете под микроскопом при условии контроля основных параметров, управляющих ростом (температура, пересыщение, состав среды).

***Экспериментальная часть***

Опыты проводили в кювете (рис. 1) из обычного или кварцевого стекла, которая имеет внутренний сосуд объемом 10—50 мл с исследуемым раствором и термостатируемый кожух, через который циркулирует теплоноситель, подаваемый ультратермостатом. Температура контролируется термометром, устанавливаемым в циркуляционном контуре теплоносителя непосредственно перед кюветой. В случае особо точных работ можно вводить датчик температуры прямо в исследуемый раствор. Измерения с помощью термопары показали, что при температурах, отличающихся от комнатной не более чем на несколько десятков градусов, показания внешнего термометра соответствуют температуре внутри кюветы. Обычная точность поддержания температуры  $\pm 0,025^\circ \text{C}$ . Область рабочих температур, в зависимости от состава теплоносителя, лежит в интервале от  $-15$ — $-20^\circ \text{C}$  до  $+100^\circ \text{C}$  и выше.

Затравочный кристалл вводили в кювету на стеклянном кристаллоносце, к которому его приклеивали соответствующим клеем (БФ, цапонлак, №88) или прикрепляли с помощью полиэтиленовых, хлорвиниловых, фторопластовых трубок—держателей. Выбор способа крепления кристалла зависит от агрессивности среды и требований к сохранению

чистоты раствора. Кристаллоносец закрепляли в резиновой или фторопластовой пробке, которая обеспечивала герметизацию кюветы и неподвижность кристалла и в то же время допускала, вращение кристаллоносца для установки кристалла в нужном положении. Наблюдение за кристаллом вели через плоскопараллельные стенки кюветы, укрепленной на столике микроскопа в вертикальном положении. Кювету закрепляли с помощью специальных держателей, позволяющих перемещать ее на столике и фиксировать в нужном положении. Тубус микроскопа горизонтален, увеличение в 40—60 раз. При больших увеличениях использовали монохроматическое освещение для ликвидации дисперсии света на границе кристалл-раствор и соответственно повышения резкости этой

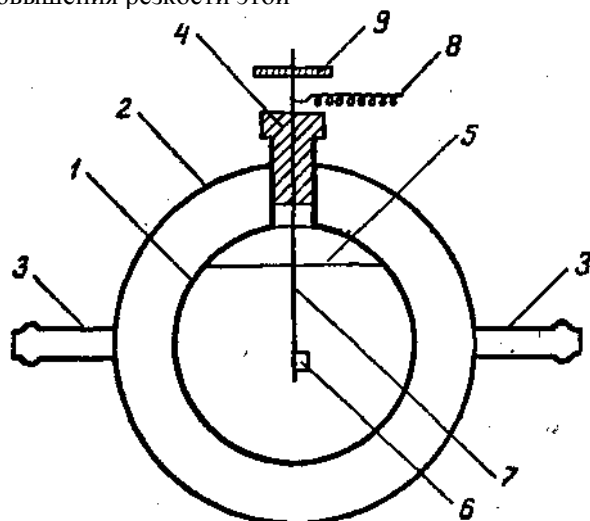


Рис. 1. Схема кюветы:

1 — кювета с раствором; 2 — кожух с теплоносителем; 3 — трубки для подвода теплоносителя; 4 — пробка; 5 — уровень раствора; 6 — кристалл; 7 — кристаллоносец; 8 — пружинный фиксатор положения кристаллоносца; 9 — резиновый круг для вращения кристалла

границы. Источники освещения следует применять по возможности маломощные, чтобы предотвратить нагрев раствора осветителем, либо устанавливать на пути света ИК-фильтры \*. Наблюдение за кристаллом проводили в проходящем свете (изучение морфологии кристалла), кинетики роста граней, образование включений и других дефектов) или в отраженном свете (изучение морфологии граней).

\* Можно использовать рассеянный свет без фокусировки его на раствор.

**Изучение фазовых равновесий.** Для определения растворимости, вещества в двойных или более сложных системах готовили раствор требуемого состава и определяли температуру его насыщения по росту — растворению кристалла. Растворение фиксировали по смещению слоев от положения в соответствующий предшествующий момент времени и особенностям морфологии слоев роста, либо по изменению (округлению) ребер и вершин. При росте кристалла ребра и вершины заостряются, движение слоев изменяется на противоположное. Различные вещества имеют специфические отличия в процессе роста и растворения, которые быстро фиксируются. Меняя температуру и наблюдая за поведением кристалла, можно уменьшить интервал между температурой, при которой наблюдается рост, и температурой, при которой наблюдается растворение, практически до точности термостатирования. Это и составляет точность определения температуры насыщения раствора. Таким образом, точность определения равновесной температуры раствора весьма высока и точность определения фазовых равновесий определяется не ею, а точностью приготовления исходного раствора. Время определения равновесной температуры составляет 0,5—2 час. Этот способ имеет преимущества перед методом изотермического вымешивания, при котором в ряде случаев равновесие раствор—кристалл достигается очень медленно, а потому возможны значительные ошибки [5,6]. Указанным способом проведено определение растворимости кристаллогидратов хлористого железа в системах с соляной кислотой [3] и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в системах  $\text{H}_2\text{O} — \text{KOH}$  и  $\text{H}_2\text{O} — \text{H}_3\text{PO}_4$  [4]. В качестве примера приводим данные по растворимости  $\text{FeSO}_4$  в системе  $\text{FeSO}_4^{2-} — \text{H}_2\text{SO}_4 — \text{HCl} — \text{H}_2\text{O}$  для 10 и 18%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0—18%-ной  $\text{HCl}$  (рис. 2).

**Определение пересыщений в промышленных кристаллизаторах.**

В промышленных кристаллизаторах рабочее пересыщение влияет на дисперсность получаемого продукта и степень его чистоты [9]. Это пересыщение может быть установлено весьма точно отбором проб раствора и определения их температур насыщения, как описано выше. Например, нами определены равновесные температуры семиводного сульфата железа в пробах раствора, отобранных из технологической линии вакуум-кристаллизаторов на металлургическом комбинате. Оказалось, что переохлаждение раствора в кристаллизаторах составляет величины первых десятых градуса. Соответствующие ничтожные отклонения концентраций раствора от равновесных невозможно определить химическими методами и в то же время это достаточно большие величины для роста кристалла с измеримой скоростью.

Аналогичным способом определяли рабочее пересыщение в кристаллизаторах при промышленном выращивании рецир-

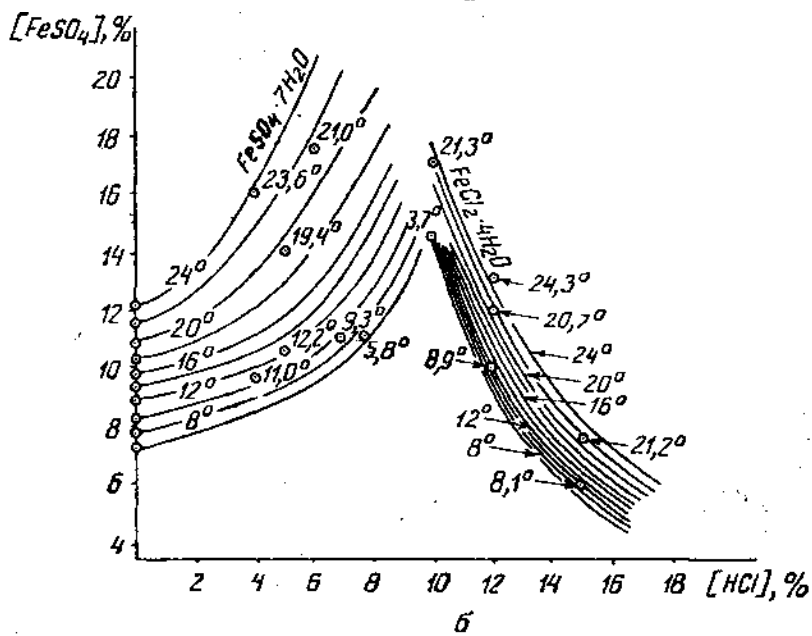
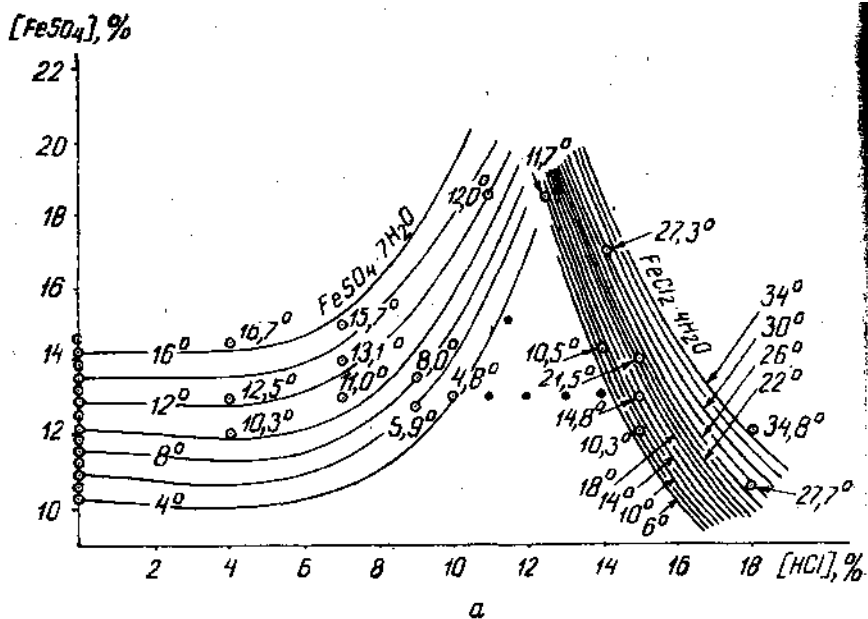


Рис. 2. Изотермы равновесия в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  при 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (а) и 18%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (б):

○ — экспериментальные точки с указанными при них температурами насыщения раствора, ● — кристаллизация отсутствует до температуры  $+2^\circ\text{C}$ . Данные по растворимости соли в системе в отсутствие соляной кислоты взяты из работ [7, 8]

куляциоинным методом монокристаллов  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и получили величины порядка  $0,7\text{—}1,0^\circ \text{C}$ .

**Изучение кинетики роста кристаллов.** Для расчета режима работы промышленных кристаллизаторов необходимы данные по скоростям роста кристаллов в зависимости от температуры, пересыщения и состава раствора. Хотя в предлагаемой методике определяли скорости роста закрепленных кристаллов в режиме свободной конвекции, скорость движения раствора относительно граней кристалла близка к скоростям движения взвешенных мелких кристаллов относительно жидкости при обычных скоростях перемешивания. Скорости роста измеряли следующим образом. После определения температуры насыщения задавали необходимые пересыщение, измеряемую грань ориентировали параллельно лучу зрения (обычно вертикально) и окуляр-микрометром измеряли перемещение грани за определенный интервал времени. Измерение нескольких значений пересыщения позволило получить кинетическую кривую для данного кристалла. Поскольку разные кристаллы имеют значительный разброс данных по скоростям роста за счет дефектности кристалла (рис. 3), то обычно измеряли скорости роста на нескольких затравках и получали средние для данного вещества значения скорости роста и параметры распределения кристаллов по скоростям роста. На рис. 4 приведены кривые распределения кристаллов  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

Полученные данные показывают, что распределение кристаллов по размерам в промышленных кристаллизаторах зависит не только от времени жизни кристаллов в аппарате, но отчасти оно связано с индивидуальными особенностями кристаллов. Поэтому указанные сведения о распределении кристаллов по скоростям роста могут быть использованы для расчета процессов массовой кристаллизации. Данные по кинетике роста кристаллов хлорида калия в технологических растворах калийного комбината, отвечающих по составу разным ступеням вакуум-кристаллизационной установки, использованы нами для анализа работы промышленных кристаллизаторов [10,11]. Полученная немоноотная зависимость скорости роста от температуры не соответствует рассчитанным скоростям испарения и охлаждения на ступенях аппарата, отвечающим разным температурам. Это позволило сделать заключение о неоптимальном распределении-температур и вакуума по ступеням вакуум-кристаллизатора.

**Изучение морфологических особенностей роста.** Дисперсность и чистота продукта, получаемого при массовой кристаллизации, во многом зависит от особенностей внешней и внутренней морфологии растущих кристаллов. К таким особенностям относятся: скелетный и антискелетный рост, макроблочность и поликристллический рост, сферолитная кристалли-

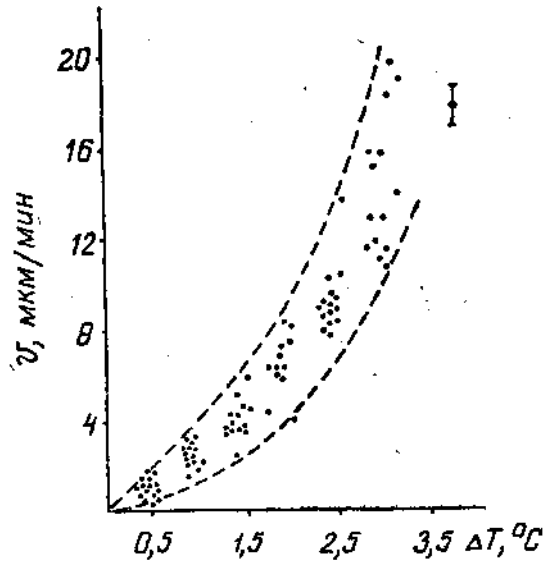


Рис. 3. Разброс скоростей роста кристаллов KCl (промышленный раствор) при разных пересыщениях  
Температура насыщения ( $T_n$ ) 85° С

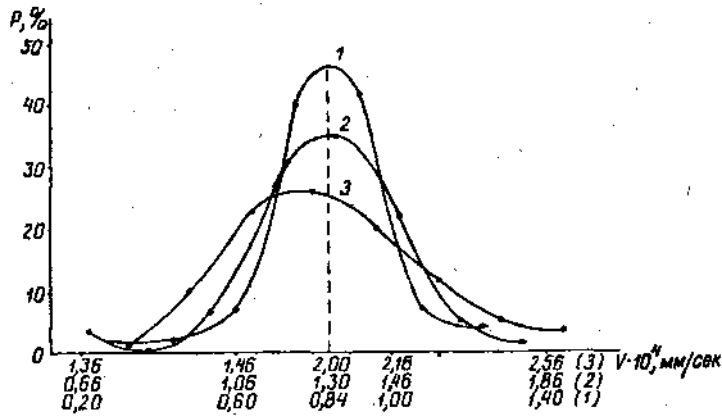


Рис. 4. Экспериментальная вероятность распределения скоростей роста кристаллов  $KH_2PO_4$  в направлении оси  $z$  при переохлаждении раствора на 7° (кривая 1), 10° (кривая 2) и 15° С (кривая 3). Измерения Л. Н. Натальиной  
Температуры кристаллизации 26, 27, 22° С соответственно. Кривые совмещены по средним значениям скоростей. Размер кристаллов 1—2 мж

зация, захват включений маточного, раствора и примесей. Предлагаемая методика позволяет, с использованием проходящего и отраженного освещения, а также в ряде случаев поляризованного света, непосредственно наблюдать появление указанных дефектов и выявлять условия их образования. Установлено, что причиной интенсивного ветвления и последующего поликристаллического роста КС1 являются примеси длинноцепочечных аминов, используемых при получении технического хлорида калия для предотвращения его слеживаемости [12]. С использованием этой методики в работах [13, 14] выяснены причины и условия, приводящие к сферолитной кристаллизации веществ и образованию макроблочности. Влияние условий кристаллизации на интенсивность захвата включений маточного раствора кристаллами  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KIO}_3$  и способы устранения этого явления изучены в работах [15—17].

Фильтрационные свойства продукта массовой кристаллизации в существенной степени зависят от габитуса кристаллов (иглочатый или изометрический). С помощью предлагаемой методики возможен быстрый и эффективный подбор примесей, меняющих габитус кристаллов в желаемом направлении, и определение оптимальной концентрации этих примесей.

**Оценка качества (степени чистоты) реактивов.** Во многих случаях, особенно при производстве реактивов для промышленного выращивания монокристаллов, необходим строгий контроль за содержанием микропримесей в реактивах. При этом особенно нежелательными оказываются примеси в концентрациях, не определяемых обычным химическим анализом, а также примеси, вообще не учитываемые при отнесении реактива к той или иной квалификации чистоты. Последнее особенно относится к следовым количествам органических примесей в неорганических реактивах, загрязняющих реактивы в процессе приготовления и очистки ионитами, активированным углем, комплексонами и др. В результате оказывается, что реактивы, имеющие высокую квалификацию чистоты по неорганическим примесям, содержат больше активных органических примесей, чем обычные реактивы. Поскольку морфология и кинетика роста монокристаллов чрезвычайно чувствительны даже к следам примесей, предлагаемая методика наблюдения за ростом кристаллов может быть успешно использована для контроля за степенью чистоты реактивов и эффективностью различных способов их очистки. Однако она не может заменить химического анализа, так как устанавливает лишь сам факт наличия активных примесей и относительное их количество. Природа же и концентрация этих примесей могут устанавливаться либо химическими методами, либо введением в эталонный реактив предполагаемых



примесей в дозированных, количествах и сравнение получаемого эффекта с наблюдаемым на данном реактиве. Так, в реактивах хлорида калия были обнаружены следовые количества аминов [10,12], как уже упоминалось, на основании изучения морфологии кристаллов. Другой пример — контроль суммарного содержания ионов тяжелых металлов в реактивах  $\text{KН}_2\text{PО}_4$  по данным о кинетике роста [18]. Характерными контрольными признаками наличия активных примесей в реактивах являются: антискелетный и кривогранный рост, расщепление, поликристаллический и еферолитовый рост, пилообразные формы слоев роста, захват точечных включений,

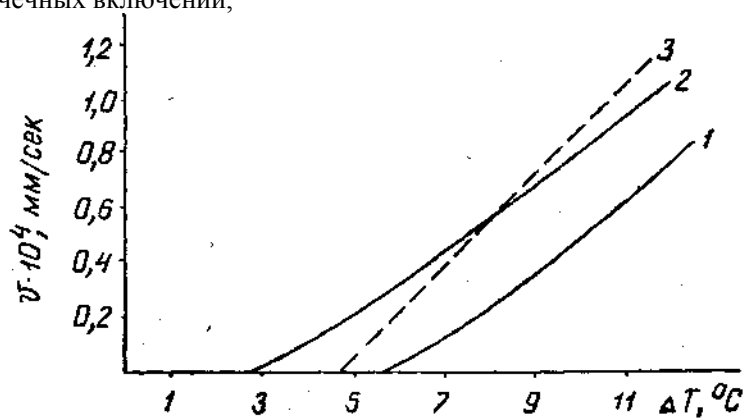


Рис. 5. Зависимость скоростей роста граней (100) кристаллов  $\text{KН}_2\text{PО}_4$  от переохлаждения:

1, 2 —  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$  и  $10^{-5}\%$  соответственно,  $T_{\text{н}} = 35^\circ\text{C}$ ; 3 —  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4}\%$ ,  $T_{\text{н}} = 50^\circ\text{C}$

растрескивание кристалла при росте (особенно, если в растворе с испытуемым реактивом разрастается кристалл, полученный из эталонного, чистого реактива). Следует отметить такой важный контрольный признак, как наличие области заторможенного роста, т. е. области пересыщений, в которой скорость роста практически равна нулю. Существование такой области связано с адсорбцией примеси на гранях кристалла, и потому величина этой области существенно уменьшается с температурой (рис. 5). Таким образом, для повышения чувствительности работы по определению области заторможенного роста следует ее проводить при температурах, близких к комнатной. Величина области заторможенного роста определяется концентрацией адсорбированных на грани примесей и, следовательно, непосредственно отражает концентрацию примесей в растворе. В зависимости от испытуемого вещества и типа примесей может проявляться тот или иной

признак загрязненности реактива или чаще комплекс этих признаков. Поскольку многие из перечисленных признаков поддаются количественной характеристике, то возможно определение изменения относительного содержания примеси (или группы примесей) в ходе очистки реактива.

Таким образом, описанный метод изучения фазовых равновесий и кристаллизации может быть использован при решении весьма широкого круга вопросов, связанных с практикой промышленной кристаллизации.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Г. Петров. Кристаллография, 2, 778 (1957).
2. Т. Г. Петров, Е. Б. Трейвус, А. П. Касаткин. Выращивание кристаллов из растворов. Л., «Недра», 1967, с. 175.
3. В. Д. Франке, Ю. Н. Папуцкий и др. Ж. прикл. химии, 46, 989 (1973).
4. Ю. О. Пунин, Т. А. Миренкова и др. Ж. неорганической химии, 20, 2813 (1975).
5. V. Steinike. Z. anorgan. und allgem. Chem., 317, 186 (1962).
6. Е. И. Славнова, К. В. Гордеева, Т. К., Ситник. Кристаллография, 10, 677 (1965).
7. А. П. Белополюцкий, В. В. Урусов. Ж. прикл. химии, 21, 782 (1948).
8. А. П. Белополюцкий, В. М. Колычева, С. Я. Шпунт. Ж. прикл. химии, 21, 794 (1948).
9. Л. Н. Матусевич. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., «Химия», 1968, с. 304.
10. Ю. О. Пунин. Кинетика роста кристаллов хлорида калия из водных растворов. Автореферат канд. дисс., Л., Изд-во ЛГУ, 1969.
11. Ю. О. Пунин, Т. Г. Петров. Сб. «Рост кристаллов», т. 9, М., «Наука», 1972, с. 76.
12. Ю. О. Пунин, Т. Г. Петров. Кристаллография, 13, 922 (1968).
13. Т. П. Ульянова, Ю. О. Пунин, Т. Г. Петров. Сб. «Кристаллография и кристаллохимия», вып. 2, Л., Изд-во ЛГУ, 1973, с. 101.
14. Т. П. Ульянова, Ю. О. Пунин, Т. Г. Петров. Труды IV Всесоюзного совещания по росту кристаллов, МК II, Ереван, 1972, с. 294. СССР\* 1961
15. Т. Г. Петров. Сб. «Рост кристаллов», т. 3, М., Изд-во АН СССР 1961 с. 147
16. Л. Н. Сальникова, Е. Б. Трейвус. Сб. «Кристаллография и кристаллохимия», вып. 2, Л., Изд-во ЛГУ, 1973, с. 82.
17. А. П. Касаткин, Т. Г. Петров, Е. Б. Трейвус. Кристаллография, 6, 952 (1962).
18. В. Д. Франке, Ю. О. Пунин. Вестник Ленинградского университета. №12. Вып. 2. с. 146 (1975)