

反应条件对超声波强化铝酸钠溶液种分过程的影响*

赵继华

陈启元

(兰州大学化学化工学院, 兰州 730000) (中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要 对铝酸钠溶液中的 Na_2O 浓度、苛性比以及反应温度等条件, 影响 20 kHz、33 kHz 超声场强化铝酸钠溶液种分的效果进行了研究。得出铝酸钠溶液中的 Na_2O 的浓度、苛性比的增大以及反应温度的升高不利于超声场提高种分分解率。在相同的反应条件下, 33 kHz 超声波对种分分解率的强化效果大于 20 kHz 超声波。但是 33 kHz 超声波强化后, 颗粒易于破碎, 产品中微粒数量增多。20 kHz 超声波强化后, 产品的强度好, 平均粒径增加 3.7 μm 。

关键词 超声场, 浓度, 苛性比, 反应温度

中图分类号 TB559

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)02-0166-05

EFFECT OF THE REACTION CONDITION ON THE ENHANCEMENT OF $\text{Al}(\text{OH})_3$ PRECIPITATION SEEDED FROM SODIUM ALUMINATE SOLUTION UNDER ULTRASOUND

ZHAO Jihua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

CHEN Qiyuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Correspondent: ZHAO Jihua, Tel: (0931)8501297, E-mail: csuzjh@chinaren.com

Supported by Major State Basic Research Projects of China (No. G1999064902-3) and National

Natural Science Foundation of China (No. 59874031)

Manuscript received 2001-06-18, in revised form 2001-09-21

ABSTRACT The effect of reaction condition which includes Na_2O concentration, the molecule ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and temperature of reaction on the $\text{Al}(\text{OH})_3$ seeded-precipitation from sodium aluminate solution under ultrasound was studied. It is found that the increases of these conditions are not useful to the improvement of the precipitation ratio under ultrasound. Under the same condition, the enhancement of 33 kHz ultrasound is more distinct than that of 20 kHz. But there are more little particles in the product under 33 kHz ultrasound. Under 20 kHz ultrasound, the intensity of product is better and the grain size is increased by 3.7 μm .

KEY WORDS ultrasound, concentration, molecule ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, reaction temperature

目前国内外采用 Bayer 法生产 Al_2O_3 的工厂中, 种分 (seeded-precipitation) 过程是生产 Al_2O_3 的关键工序之一, 它是将精制的过饱和铝酸钠溶液在添加大量氢氧化铝晶种、持续搅拌的条件下, 使溶液发生分解, 溶液中约有 50% 的 Al_2O_3 以沉淀形式析出, 约含 50% 氧化铝的分解母液经蒸发后返回溶出工序, 完成循环。种分过程

分解率的高低直接决定了拜耳系统生产率的大小, 其中分解时间长、分解率低等一些重大问题, 造成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 循环量大、分解过程效率低, 设备多, 投资大, 动力消耗大。因此, 如何强化铝酸钠溶液的种分过程, 缩短分解时间, 提高分解率, 对提高企业经济效益就具有重大的现实意义和广阔的应用前景。近年来许多学者从活化晶种^[1,2]、添加剂^[3,4]等方面进行了大量的研究, 取得了不少成果, 但离工业应用还有一定的距离。从 20 世纪 80 年代以来, 超声波在化学、化工、冶金、选矿等很多领域都得到迅速发展^[5,6], 用超声场强化 Bayer 法种分过程, 也取得了很好的效果^[7-10], 正在进行半工业化的试验。

利用超声波可以加速化学反应或提高生产率。由于液

* 国家重大基础研究发展规划项目 G1999064902-3 和国家自然科学基金 59874031 资助项目

收到初稿日期: 2001-06-18, 收到修改稿日期: 2001-09-21

作者简介: 赵继华, 女, 1972 年生, 博士后

体中常用的超声波的波长远远大于分子尺度,因此超声波对化学反应的影响并非来自声波与分子、离子间的相互作用,而是来自声空化作用。液体的声空化过程是指存在于液体中的微气核(空化核)在声场的作用下振动、生长和崩溃闭合的动力学过程。在空化泡崩溃的极短时间内,会在其周围的极小空间内产生 1900—5200 K 的高温 and 超过 5×10^4 kPa 的高压,温度变化率高达 10^9 K/s,并伴有强烈的冲击波和时速高达 400 km/h 的射流,产生自由基 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$,这为促进或启动化学反应创造了一个极端的物理环境。

将超声波引入种分过程,可大大地提高分解速度,缩短分解时间,其中反应条件的变化会影响溶液的结构,影响溶液在超声波中的空化过程,甚至影响空化现象的发生,影响超声波对铝酸钠($\text{NaAl}(\text{OH})_4$)溶液的分解过程的强化作用,因此,本文对铝酸钠溶液中 Na_2O 的浓度、温度以及苛性比等条件对超声波强化效果的影响进行了研究。

1 实验装置及实验方法

实验装置包括恒温水槽、电动搅拌机、不锈钢反应釜、超声波发生器和两个频率分别为 20, 33 kHz 的不锈钢探头。

用分析纯的 $\text{Na}(\text{OH})$ 溶解工业纯的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 制取苛性比 $\alpha_k(\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 1.45 的浓铝酸钠溶液,实验前将溶液稀释至 Na_2O 浓度为 100—170 g/l, 反应温度 45—55 $^\circ\text{C}$, 苛性比 1.45—1.57, 晶种比(添加的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 量与溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 量的比值) 1.0。

定时取出少量溶液过滤,用化学滴定法测溶液中的

Na_2O 和 Al_2O_3 浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 Na_2O 浓度对超声波强化效果的影响

图 1, 2 给出了在 20 和 33 kHz 两种频率的超声波中,溶液中 Na_2O 的浓度与超声波强化效果的关系,由图可见:在两种频率的超声波中种分时,超声波的强化效果随着 Na_2O 浓度的增大而减小,其中频率为 20 kHz 的强化效果小于频率为 33 kHz 超声波。由于 Na_2O 浓度的提高,减少了 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的数量,增加了二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 的数量,因此 Na_2O 浓度的提高增加了溶液的粘度,影响溶液在超声波中的空化效应,当溶液中 Na_2O 浓度为 170 g/l 时,由于溶液中二聚体的数量太大,这两种条件下的超声波都无法产生足够强的空化效应影响二聚体,无法强化种分过程。

2.2 反应温度对超声波强化效果的影响

分别在 20, 33 kHz 的两种超声场中,进行了分解温度对超声波强化效果影响的研究,结果如图 3 以及图 4 所示。可以看出:在两种频率的超声波中种分,超声波的强化效果随着反应温度的增大而减小,其中频率为 20 kHz 超声波的强化效果小于频率 33 kHz 超声波。种分反应温度的升高,可以降低溶液的粘度和表面张力,提高分解速度,但是同时溶液蒸汽压上升又会导致空化强度下降,在温度为 55 $^\circ\text{C}$ 时,空化强度的减弱使两种频率的超声波对种分过程都没有强化效果。

2.3 苛性比对超声波强化效果的影响

分别在 20 和 33 kHz 的超声波中,对苛性比和超声

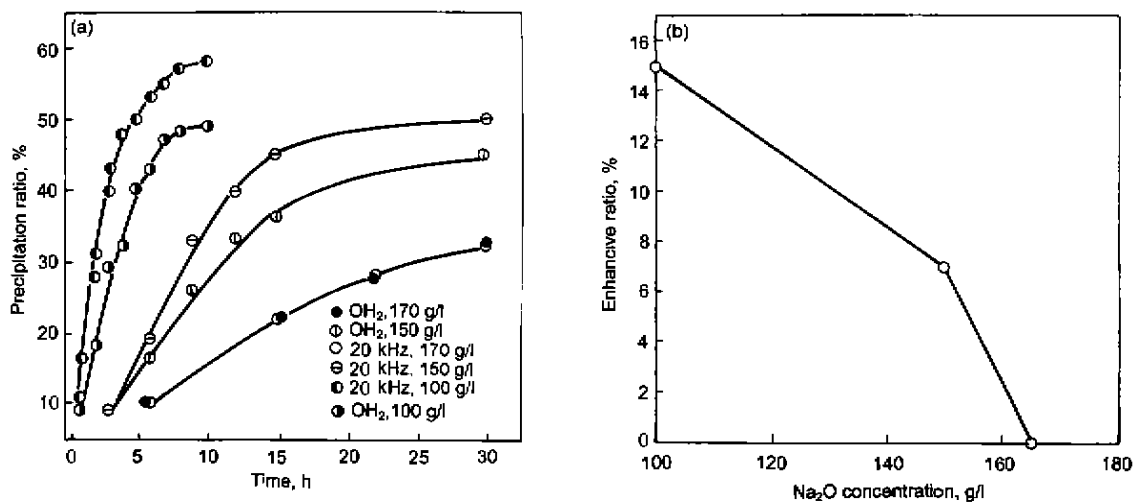


图 1 Na_2O 浓度对 20 kHz, 96 W 超声波强化效果的影响

Fig.1 Effect of Na_2O concentration on the ultrasound enhancement (20 kHz, 96 W, 50 $^\circ\text{C}$, $\alpha_k=1.45$, OH_2 =without ultrasound)

(a) precipitation ratio of $\text{Al}(\text{OH})_3$ vs reaction time (The precipitation ratio is expressed as $(\alpha-\alpha_k)/\alpha$, where α_k and α are respectively the molecular ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ before and after reaction)

(b) the largest enhance ratio vs Na_2O concentration in the solution (i.e. the concentration of Na_2O in the solution)

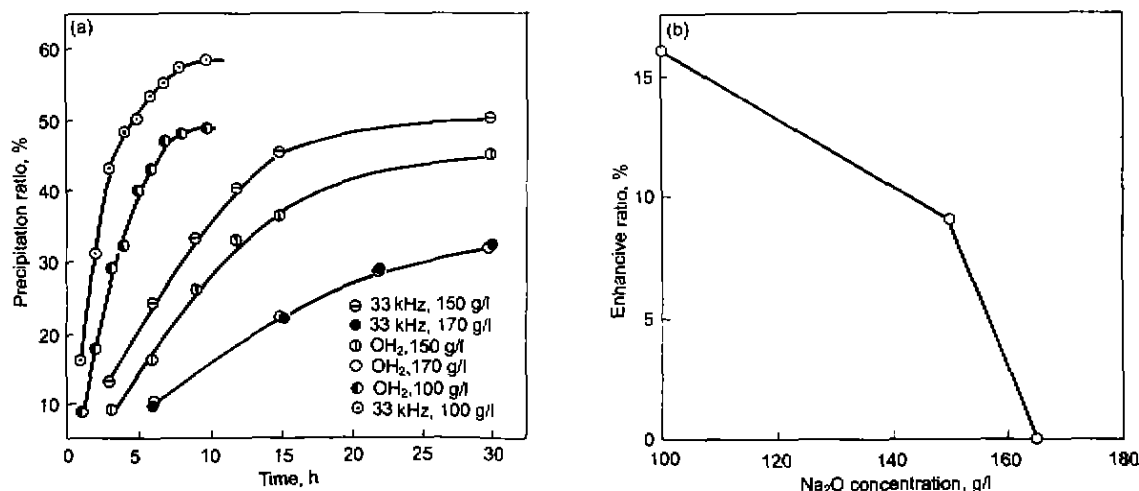


图2 铝酸钠溶液浓度对 33 kHz, 96 W 超声波强化效果的影响

Fig.2 Effect of Na₂O concentration on the ultrasound enhancement (33 kHz, 96 W, 50 °C, $\alpha_k=1.45$, OH₂=without ultrasound)

(a) precipitation ratio vs time (b) the largest enhance ratio vs Na₂O concentration

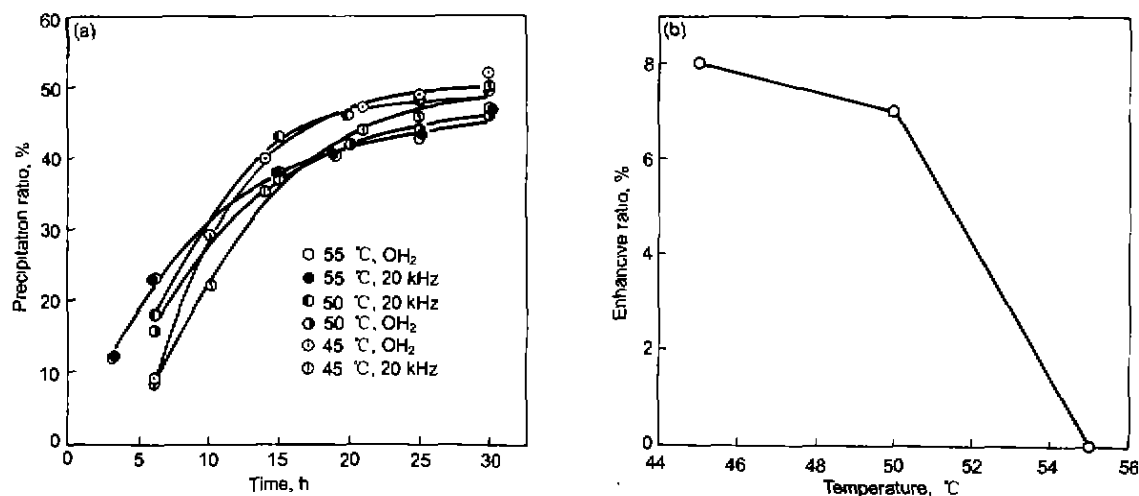


图3 温度对 20 kHz 超声波强化效果的影响

Fig.3 Effect of temperature on the enhancement ultrasound (20 kHz, 96 W, $\alpha_k=1.45$, $C_{Na_2O}=150\text{g/l}$, OH₂=without ultrasound)

(a) precipitation ratio of Al(OH)₃ vs reaction time
(b) the largest enhance ratio vs reaction temperature

波强化效果的关系进行了研究。结果如图 5 以及图 6 所示。可以看出：当铝酸钠溶液的苛性比为 1.45 时，20 和 33 kHz 的超声波都只需 96 W 的输出电功率即可对种分过程有明显的强化效果；铝酸钠溶液苛性比的升高，溶液的粘度减小，有利于在超声波中的空化效应。但是由于溶液中 Al(OH)₄⁻ 数量减少，缔合物数量的降低，反而需要增加超声波的输出电功率才能对溶液的种分有强化效果。当溶液的苛性比提高为 1.57 时，96 W 的 20 kHz 和 33 kHz 频率的超声波都已经不能对种分过程有强化效果；把超声波的输出电功率提高为 220 W 时，两种频率的超声波才

能显著提高种分的分解速度。

2.4 超声波对晶体生长的影响

将铝酸钠溶液在无超声波和在频率为 33 kHz, 20 kHz 三个条件下，种分 12 h 的 Al(OH)₃ 产品粒径对比，如表 1 和表 2 所示。可以看出：在频率为 33 kHz 超声波中种分的产品平均粒径 (62.1 μm) 与无超声波中种分产品的平均粒径 (61.9 μm) 相近，比表面积也变化不大。但是其中 <20 μm 的小颗粒含量由 18.49% 增加到 25.7%，在频率为 20 kHz 的超声波中种分的产品平均粒径 (65.6 μm) 比无超声波中 (61.9 μm) 的增大了 3.7 μm，

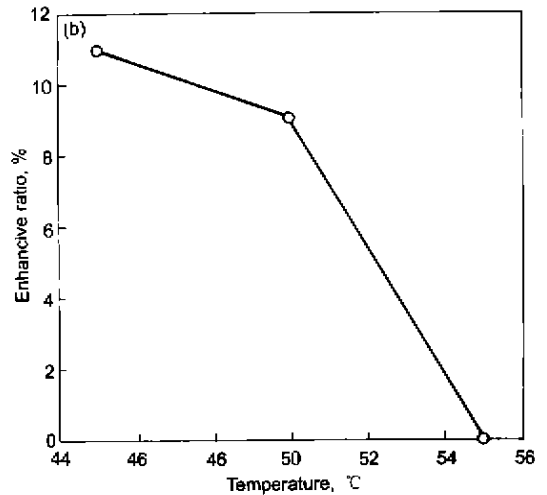
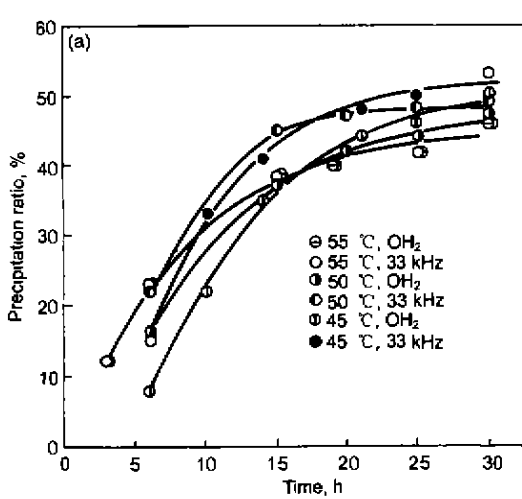


图 4 温度对 33 kHz 超声波强化效果的影响

Fig.4 Effect of temperature on the ultrasound enhancement (33 kHz, 96 W, $\alpha_k=1.45$, $C_{Na_2O}=150g/l$, $OH_2=$ without ultrasound)

(a) precipitation ratio of $Al(OH)_3$ vs reaction time (b) the largest enhance ratio vs reaction temperature

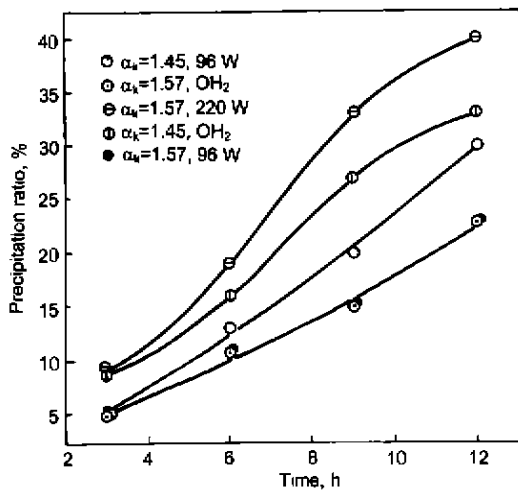


图 5 苛性比 α_k 对 20 kHz 超声波强化效果的影响

Fig.5 Effect of molecular ratio of Na_2O/Al_2O_3 (α_k) on the ultrasound enhancement (20 kHz, 50 °C, $C_{Na_2O}=150g/l$, $OH_2=$ without ultrasound)

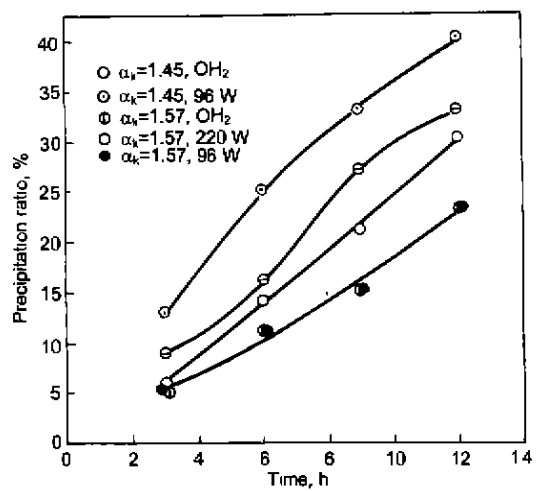


图 6 苛性比 α_k 对 33 kHz 超声波强化效果的影响。

Fig.6 Effect of molecular ratio of Na_2O/Al_2O_3 (α_k) on the ultrasound enhancement (33 kHz, 50 °C, $C_{Na_2O}=150g/l$, $OH_2=$ without ultrasound)

表 1 种分 12 h 的产品粒度对比

Table 1 Grain size distribution of product after 12 h seeded-precipitation

Grain size, μm	(mass freution, %)		
	OH_2	20 kHz	33 kHz
<20	18.5	19.9	25.7
20-40	9.7	9.1	11.2
40-60	18.9	14.2	11.1
60-80	26.0	23.6	16.5
80-100	11.6	5.7	7.3
100-140	12.6	11.1	9.2
>140	2.8	16.4	19.0

表 2 种分 12 h 的产品性质

Table 2 Characteristics of product after 12 h seeded-precipitation

Precipitation condition	Average size, μm	Surface area, cm^2/g
OH_2	61.9	1275.4
20 kHz	65.6	1030.7
33 kHz	62.1	1202.8

比表面积减小了 $244.7 cm^2/g$, 其中 $<20\mu m$ 的小颗粒含量为 19.9%, 与无超声波中的相近。结果说明: 33 kHz

促进 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的结晶,但是颗粒的强度不好,因此在分解的后期,颗粒破碎,造成产品中颗粒的数目增加;20 kHz 超声波既促进颗粒的附聚,又促进颗粒的生长,使得大颗粒长得较牢固,不易破碎。

3 结论

(1) 在 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 溶液中 Na_2O 浓度为 100—170 g/l 之间时,随着溶液中 Na_2O 浓度的升高,超声波对种分过程的强化效果逐渐减弱,当溶液中 Na_2O 浓度达到 170 g/l 时,这两种频率的超声波都无法强化种分过程。

(2) 当铝酸钠溶液的苛性比为 1.45 时,20、33 kHz 两种频率的超声波在 96 W 的输出电功率下,都可以强化种分过程;当铝酸钠溶液的苛性比升高为 1.57 时,96 W 的超声波无法强化种分过程,只有将输出电功率提高至 220 W 才能提高溶液的分解速度;

(3) 在反应温度为 45—55 °C 之间,超声波对溶液种分的强化效果随着温度的升高而减弱,在温度为 55 °C 时,两种频率的超声波对种分过程都没有强化效果。

(4) 33 kHz 超声波对种分分解率的强化效果大于 20 kHz 超声波。

(5) 33 kHz 超声波强化后,产品的强度不好,颗粒易于破碎,产品中颗粒数量增多;20 kHz 超声波强化不但能促进结晶过程,而且产品的强度好,平均粒径增加。

参考文献

- [1] Shangguan, Z. *Light Met.* 1994; (5): 12
(上官正. 轻金属, 1994; (5): 12)
- [2] Paramzi S M, Pankratev Yu D, Turkov V M, *Izv Sib Otd Akad Nauk S SSR, Ser Khim Nauk*, 1988; (2): 47
- [3] Li D F, Bi S W, Yang Y H, Fu G F. *Light Met.* 1997; 97
- [4] Harvey R L. *Light Met.* 1990: 141
- [5] Berlan J, Timothy J. *Ultrasonics*, 1992; 30(4): 203
- [6] Enomoto N, Choi H L, Katsumoto M. *Trans Mater Res Soc Jpn*, 1994; 14A, 777
- [7] Zhao J H, Chen Q Y, Zhang P M. *J Chin Rare Earth Soc.* 2000; 18 (Spec. Issue): 155
(赵继华, 陈启元, 张平民. 中国稀土学报, 2000; 18(专集): 155)
- [8] Zhao J H. *Ph.D. Thesis*, Central South University, Changsha, 2001
(赵继华. 中南大学博士学位论文, 2001)
- [9] Gones J S, Guilherme S L B. *Braz. Pedide PI BR 97 01*, 866 (Cl. Co1F7/06), 12 Jan 1999, Appl. 1997/1, 866, 22 Apr 1997, 6pp
- [10] Zhao J H, Chen Q Y, Yin Z L. *Proc Inter Conf on Engin Technol Sci. 2000*. Beijing: New World Press. 2000: 1450