

超声波对铝酸钠溶液种分成核粒度的影响

陈国辉, 陈启元, 尹周澜, 张 斌

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 通过对铝酸钠溶液种分过程中氢氧化铝粒径为 1~ 3 μm 的粒子质量信息进行分析, 考察了超声波强化处理对铝酸钠溶液二次成核的影响. 实验结果表明: 在较低温度(55 $^{\circ}\text{C}$)下, 氢氧化铝固体中成核粒子数明显较多, 表明超声波能够促进铝酸钠溶液的二次成核; 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 和 65 $^{\circ}\text{C}$ 实验条件下, 虽然成核细颗粒数高于未用超声波强化的铝酸钠溶液的颗粒数, 但远低于 55 $^{\circ}\text{C}$ 实验条件下的细颗粒数, 表明超声波强化促进二次成核, 随温度升高, 成核作用下降; 在 55 $^{\circ}\text{C}$ 时, 低频超声波比高频超声波产生更多的成核粒子, 低频超声波强化种分有更强的二次成核强化作用.

关键词: 超声波; 粒度分布; 二次成核

中图分类号: O31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9792(2003)03-0254-04

超声波强化溶液结晶过程可以促进晶核的生成^[1,2]. 高粘度和高表面张力的铝酸钠溶液, 在没有外加条件下, 一次成核很难发生, 只有在大量外加氢氧化铝晶种的情况下, 在晶种表面的缺陷点和活性位产生二次晶核. 二次晶核的形成与晶种性质密切相关. 铝酸钠溶液种分过程中^[3,4], 新的晶核从晶种表面脱落, 在溶液中形成独立晶核(粒径为 1~ 3 μm).

在工业条件下, 超声波强化不能促进铝酸钠溶液一次成核的生成^[5,6], 低频超声波强化铝酸钠溶液主要促进氢氧化铝晶种表面的二次成核. 由于超声波促使结晶单元快速生成, 最初出现粒径小于 1 μm 的新次生晶核, 新晶核基本结构为六边形薄片状, 新晶核在晶种表面上长大到一定时间, 容易因搅拌而破碎进入溶液, 形成细小的二次晶核(粒径为 1~ 3 μm). 因此, 考察超声波强化铝酸钠溶液种分过程中粒径为 1~ 3 μm 次生晶核的生成过程, 对于研究种分过程中氢氧化铝颗粒的附聚、生长过程和探讨成核对氢氧化铝产品粒度的影响, 以及选择合适的铝酸钠溶液强化分解方法具有重要意义.

1 实 验

1.1 铝酸钠溶液的配制

氢氧化铝为长城铝业公司提供的工业级原料,

氢氧化钠为化学纯. 配制的铝酸钠母液经过滤后, 氢氧化钠浓度控制在 4.5~ 5.3 mol/L, 苛性比 α_K 控制在 1.3~ 1.9.

1.2 超声处理频率

低频小于 33 kHz, 高频大于 50 kHz.

1.3 种分实验条件

铝酸钠溶液经一定频率超声波处理一段时间后, 迅速投入反应器; 反应器为不锈钢间歇式反应釜; 种分温度为 45~ 65 $^{\circ}\text{C}$; 搅拌速度为 400 r/min; 晶种质量浓度为 0~ 600 g/L.

1.4 苛性碱和氧化铝浓度分析

苛性碱浓度分析用 BaCl_2 除去溶液中的 CO_3^{2-} , 用水杨酸钠掩蔽溶液中的 Al^{3+} , 用绿光酚酞作指示剂, 用盐酸标定; 氧化铝浓度分析则采用标准锌溶液滴定过量 EDTA 的方法.

1.5 粒度分析

用蒸馏水洗涤离心过的氢氧化铝固体, 采用 MS2000 型激光粒度仪进行分析.

2 结果与讨论

2.1 成核粒子质量的计算公式

铝酸钠溶液种分过程中氢氧化铝成核粒子(粒径为 1~ 3 μm) 质量分布, 是由 MS2000 型激光粒度仪测得的氢氧化铝的粒度体积分布来换算. 对于成

核粒径为 1~ 3 μm 的粒子总数目, 可以用粒径为 1~ 3 μm 的粒子总质量 m_t 来反映. 在 t 时刻粒径为 1~ 3 μm 的粒子总质量(m_t) 为:

$$m_t = (156c(\text{Al}_2\text{O}_3) \times \eta / 102 + m_0) \times \varphi$$

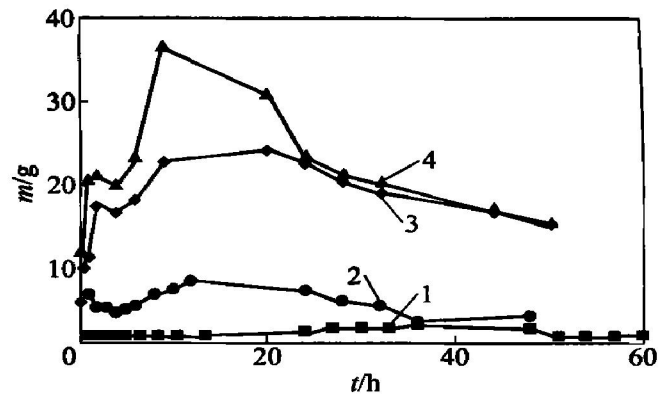
其中: $c(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为初始氧化铝浓度; η 为 t 时刻种分分解率; φ 为 t 时刻某一粒径下粒子体积分数, 由测得的粒度分布得到; m_0 为初始晶种量.

以不同粒径质量 m_t 对反应时间 t 作图, 则可以考察不同时间铝酸钠溶液种分分解过程的成核粒子质量的变化情况. 由文献[3, 4]可知, 铝酸钠溶液种分过程中, 虽然在晶种表面可以生成粒径小于 1 μm 的晶核, 但在溶液中存在的氢氧化铝粒径都大于 1 μm, 破碎现象产生的细颗粒粒径则都大于 3 μm, 因此, 可以认为粒径为 1~ 3 μm 的氢氧化铝粒数变化直接反映了铝酸钠溶液种分的成核过程.

2.2 普通种分过程的成核粒子的质量分布变化

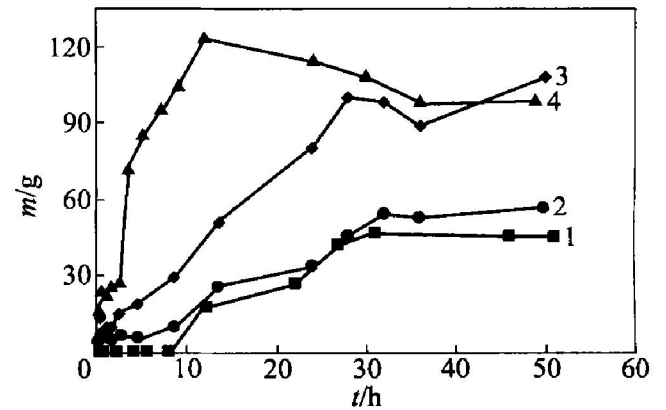
图 1 反映了在 55 °C 和不同晶种量下, α_k 较高 (为 1.9) 时, 成核粒子 (粒径为 1~ 3 μm) 的质量与时间的关系. 图 2 显示了 α_k 较低 (为 1.3) 时, 成核粒子 (粒径为 1~ 3 μm) 的质量与时间 t 的关系. 由图 1 可知: 在 α_k 较高和晶种量较低时, 溶液成核数目较少; 当晶种质量浓度增加到 400, 600 g/L 时, 溶液成核速度明显加快, 最快成核速度都出现在种分的前期; 然后, 随生长以及附聚速度加快, 总成核数目逐渐减少, 表明在较高晶种含量时, 成核主要发生在分解的前期, 然后以生长或附聚为主, 成核数目越多, 细颗粒附聚越快. 由图 2 可以看出: 随晶种量增加, 铝酸钠溶液的成核速度增加. 不同的是, 在相同晶种质量浓度下, α_k 较低的溶液的成核数目远远大于 α_k 较高的溶液的成核数目, 并且成核数目在较长一段时间内减少没有图 1 所示的迅速, 表明迅速增加的晶核细颗粒, 并不能完全很快生长或附聚成大颗粒. 可见, 成核细颗粒的数目增加, 与溶液的 α_k 有关. 初始 α_k 的大小, 也对铝酸钠溶液的分解速度以及成核速率影响很大. 初始 α_k 小, 但在分解一定时间后, α_k 比初始溶液的 α_k 大, 这是因为 α_k 小的溶液分解生成的细颗粒远多于 α_k 大的溶液所生成的细颗粒, 可以认为细颗粒的生成, 实际上加快了铝酸钠溶液的分解.

图 3 显示了在初始晶种量、 α_k 、苛性碱浓度相同, 温度不同时, 铝酸钠溶液的成核变化与时间的关系. 可见, 在 75 °C 时, 溶液成核量小, 随时间变化也小, 表明在此温度溶液成核少, 以长大为主; 而在 55 °C 时, 成核粒子数很多. 可以看出, 温度对溶液的成核影响很大.



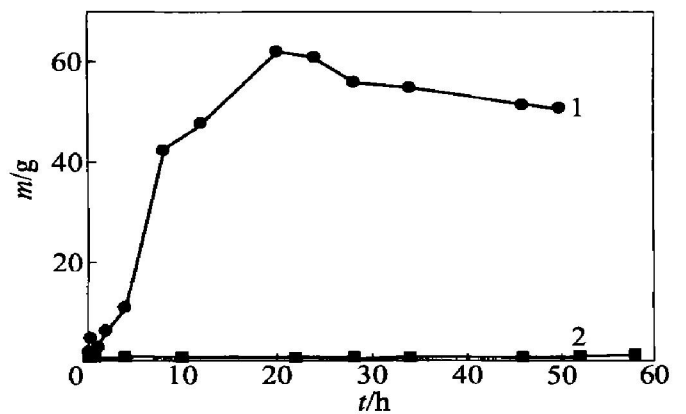
晶种质量浓度 ρ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): 1—50; 2—100; 3—400; 4—600

图 1 55 °C, α_k 较高时, 不同初始晶种质量浓度成核粒子的质量随时间 t 的变化



晶种质量浓度 ρ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$): 1—0; 2—100; 3—200; 4—400

图 2 55 °C, 较低 α_k 时, 不同初始晶种质量浓度成核粒子的质量随时间 t 的变化



θ / °C: 1—55; 2—75

图 3 α_k 为 1.41 时, 不同温度下成核粒子的质量随时间 t 的变化

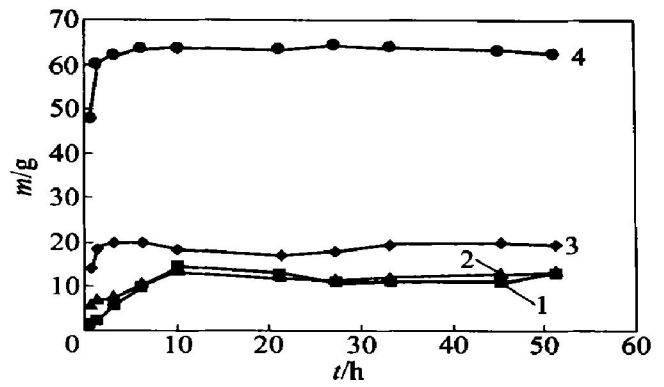
通过对铝酸钠溶液成核粒子的质量分布变化分析, 发现二次成核粒子数随初始 α_k 的降低、初始晶种量的增大和温度的降低而增大. 成核主要发生在种分进行的前期, 随着时间延长, 成核粒子减少. 晶种质量浓度较高时, 由于铝酸钠溶液晶体生长速度较慢, 细颗粒形成可以加速溶液分解, 初始 α_k 较低

(1.3) 的铝酸钠溶液, 种分过程得到的氢氧化铝成核粒子质量远大于 α_k 较高时(为 1.9) 溶液的成核粒子质量.

2.3 超声波强化铝酸钠溶液分解的氢氧化铝不同粒径细颗粒的质量分布

图 4 显示了温度为 55 °C, $\alpha_k = 1.58$, 初始晶种质量浓度为 600 g/L 时, 成核粒子(粒径为 1~ 3 μm) 的质量随时间的变化关系. 对比不同超声强化的种分粒度, 发现超声波强化比未超声强化成核速率较快. 特别是低频超声时, 二次晶核的质量远高于另外 2 组晶核的质量.

图 5 显示了低频超声波实验条件下, 不同粒径范围的质量随时间的变化. 可见, 在粒径小于 30 μm 的细颗粒区间, 超声波强化产生大量的成核细晶核, 使成核粒子数不断增加, 相应地, 这段区间粒子数的变化最为明显. 在高频超声波下, 质量随时间的粒度分布变化如图 6 所示. 可见, 与低频超声波强化种分相比, 没有产生大量二次成核细晶核, 表明低频超声波强化了二次成核. 一般认为, 种分过程中粒径小于 30 μm 颗粒的变化, 通常能反映种分中成核、附聚过

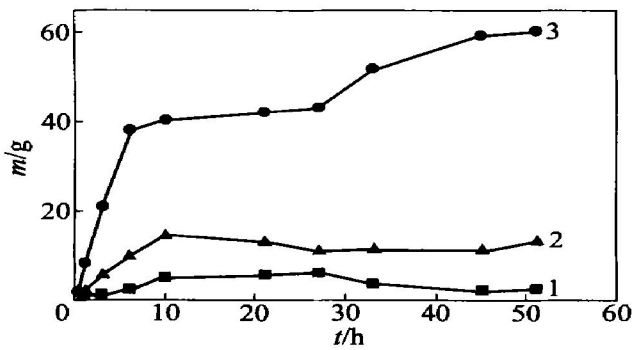


粒径/ μm : 1—1~ 3; 2—5~ 10; 3—10~ 20; 4—20~ 30

图 6 55 °C, α_k 为 1.58 时, 高频超声波作用下不同粒径粒子质量随时间 t 的变化

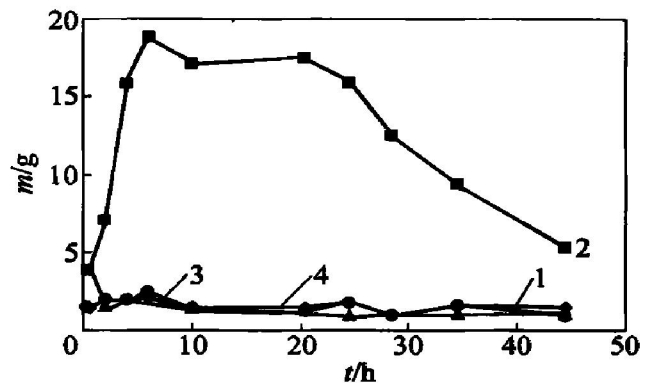
程的变化. 实验结果表明, 超声波强化铝酸钠溶液种分过程主要发生在种分的前 8~ 10 h. 低频超声波比高频超声波有更强的二次成核作用.

在温度为 60 °C 和 65 °C, $\alpha_k = 1.64$, 晶种质量浓度为 600 g/L 时, 低频超声波强化种分粒径质量与时间的关系如图 7 所示. 可见, 在 60 °C 时, 低频超声波有较多新核生成, 6~ 7 h 后减少, 但比 55 °C 低频超声波强化产生的成核细晶核大大减少.



1—无超声波; 2—高频超声波; 3—低频超声波

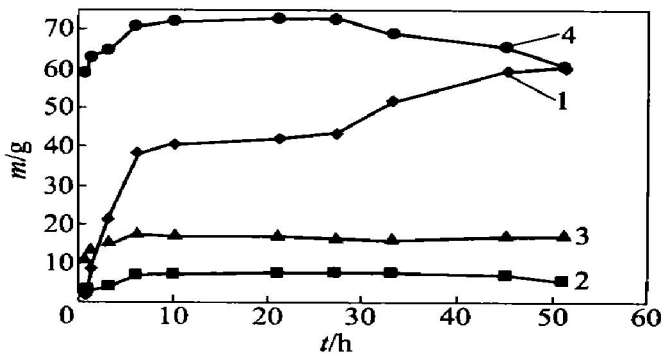
图 4 55 °C, α_k 为 1.3 时, 不同频率的超声波作用下成核粒子的质量随时间 t 的变化



1—60 °C, 无超声; 2—60 °C, 低频;

3—65 °C, 无超声; 4—65 °C, 低频

图 7 α_k 为 1.64 时, 低频超声波成核粒子质量随时间 t 的变化



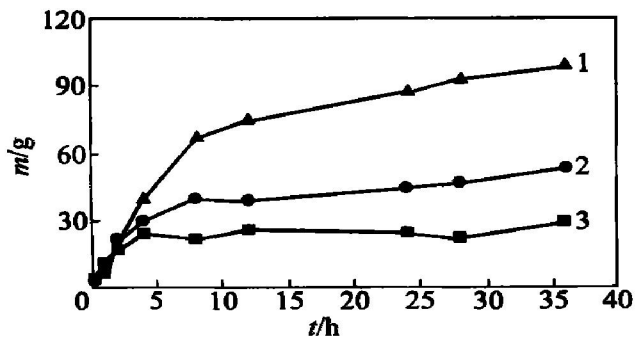
粒径/ μm : 1—1~ 3; 2—5~ 10; 3—10~ 20; 4—20~ 30

图 5 55 °C, α_k 为 1.58 时, 低频超声波作用下不同粒径粒子质量随时间 t 的变化

当温度为 45~ 65 °C, 初始晶种质量浓度为 600 g/L, 低频超声波强化种分成核粒子(粒径为 1~ 3 μm) 的质量随时间变化的关系如图 8 所示. 可见, 随着温度降低, 二次晶核量大大幅度升高, 表明超声波使二次成核受温度的影响较大. 当温度升高时, 超声波强化二次成核的能力减弱, 对种分分解率的提高也不明显. 对超声波强化铝酸钠溶液的分解成核作用进行研究, 结果表明, 超声波强化效果受温度的影响很大.

由上述分析可知, 用超声波处理铝酸钠溶液可

以促使溶液中成核细颗粒含量增加,低频超声波的成核效果明显优于高频超声波的成核效果,超声波强化成核作用随种分温度升高而降低。



$\theta/^\circ\text{C}$: 1—45; 2—55; 3—65

图8 不同温度下, α_k 为 1.435 时, 低频超声波成核粒子质量随时间 t 的变化

3 结 论

a. 超声波强化铝酸钠溶液种分与普通种分过程一样,成核过程受种分温度、苛性比以及初始晶种量的影响。

b. 在 75 °C 时, 铝酸钠溶液无明显成核; 在 55 °C 时, 该溶液存在大量二次成核。

c. 当 α_k 小, 初始晶种质量浓度大时, 溶液成核速度较快, 成核过程主要发生在种分的前期。

d. 低频超声波比高频超声波有更多的成核, 低频超声波在较低的种分温度下可以明显促进铝酸钠溶液的二次成核过程。

参考文献:

- [1] 王伟宁, 吕秉玲. 超声波在碱式氯化镁结晶中的应用[J]. 无机盐工业, 1990, (3): 22-24.
- [2] Enomoto N, Choi H L, Katsumoto M, *et al.* Effect of ultrasound on crystallization from amorphous gels in solution [J]. Trans Mater Res Soc Jpn, 1994, 14(A): 777-784.
- [3] Brown N. A quantitative study of new crystal formation in seeds caustic aluminate solutions [J]. J Crystal Growth, 1975, (29): 309-315.
- [4] Brown N. Secondary nucleation of aluminum trihydroxide [J]. J Crystal Growth, 1972, (16): 163-167.
- [5] 陈国辉, 张 斌, 张平民, 等. 超声强化铝酸钠溶液种分过程中成核现象的观察[J]. 有色金属, 2003, (2): 33-35.
- [6] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜. 超声强化铝酸钠溶液种分过程的 SEM 观察[A]. 上官正. 铝-21 世纪基础研究与技术发展研讨会论文集[C]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 258-264.

Influence of ultrasound on the nuclei particles size of gibbsite precipitation from aluminate caustic solutions

CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Bin

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

Abstract: The secondary nucleation of sodium aluminate solutions treated with ultrasound during the decomposition was studied by analysing mass of aluminum hydroxide nuclei, whose diameter is between 1 μm and 3 μm . The results show that there are more nuclei during the precipitation of aluminium hydroxide than that without ultrasound at 60 °C and 65 °C, and fewer than that at 55 °C with ultrasound. The quantity of nuclei from the liquors with low frequency are more than those with high frequency at 55 °C. The results indicate that the secondary nucleation is promoted by ultrasound, and the promoter action decreases with the increase of temperature, and the promoter action with low frequency ultrasound is better than that with high frequency.

Key words: ultrasound; particles distribution; secondary nucleation