

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 1047 - 06

铝酸钠溶液性质对超声空化作用及 种分过程超声强化的影响^①

刘吉波, 张牧群, 尹周澜, 张平民, 陈启元

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 用相同频率和输入功率的超声波对不同 Na_2O_k 浓度和 α_k 的铝酸钠溶液进行处理, 通过对恒温种分过程中相同反应时间的分解率和粒度分布特点的比较, 发现在超声波作用条件相同的情况下, 超声波对铝酸钠溶液的强化作用随着铝酸钠溶液苛性碱浓度的降低而加强, 且超声波对 α_k 为 1.55 时的铝酸钠溶液的强化作用较其他 α_k 的强。通过对不同 Na_2O_k 浓度和 α_k 条件下铝酸钠溶液表面张力系数的测定及超声波声致荧光影像的研究, 初步探讨了溶液物理性质对超声强化作用和超声空化作用的影响及超声波作用的机理。

关键词: 铝酸钠溶液; 超声; 空化作用; 声致荧光

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Effect of physical properties of sodium aluminate solution on ultrasonic cavitation and enhancement during precipitation process

LIU Ji-bo, ZHANG Mu-qun, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min, CHEN Qi-yuan

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

Abstract The decomposition fraction and the particle size distribution during the precipitation process of sodium aluminate solution under different conditions with and without ultrasound were compared respectively. The experiments results indicate that while the conditions of ultrasound being kept constant, the ultrasonic effect on the precipitation process is enhanced as the concentration of sodium aluminate is reduced, and it is more significant at medium α_k . The effect of physical properties of sodium aluminate on ultrasonic enhancement on the precipitation process and ultrasonic cavitation was further investigated by the detection of surface tension coefficient and image of Luminol sonofluorescence.

Key words: sodium aluminate solution; ultrasound; cavitation; sonofluorescent

用低频超声波处理低浓度铝酸钠溶液, 可在一定时间内提高种分过程的分解速率, 并能提高产品氢氧化铝的二次成核数^[1-3]。超声波对铝酸钠溶液种分过程强化作用机制十分复杂。铝酸钠溶液的温度、浓度、 α_k 及超声波的频率、功率等均对它产生影响^[4-6], 这些因素的综合作用, 使超声波强化铝

酸钠溶液种分过程复杂化。为了探讨超声强化机理及其影响因素, 需从超声作用特性入手考察各因素对超声强化过程的影响。

超声波对化学反应的作用机制并非源于声波与分子的直接作用, 而主要来自声空化^[7-9]。所谓声空化即液体中气泡在超声作用下形成、长大及崩塌

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064892-2)

收稿日期: 2003-09-26; 修订日期: 2003-12-03

作者简介: 刘吉波(1973-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 刘吉波, 电话: 0731-8625155; E-mail: csujbliu@tom.com

的过程。声空化作用产生瞬时高温高压,强冲击波和射流可使分子中价键断裂或产生自由基,从而改变反应的方向,加速反应的进程。产生空化作用及声空化作用的强弱是声化学反应能否发生及反应进行程度的关键因素之一。由于声空化现象涉及到液体、气泡、声场及环境等多方面因素,反映这些条件的许多物理参数都会影响到空化过程。因此,为探讨声空化及其影响因素,陈国辉等^[3]对不同超声功率条件下,不同温度铝酸钠溶液的恒温种分过程进行了研究,初步推断声空化与铝酸钠溶液的物理性质如表面张力、粘度等有密切的关系。本文将进一步探讨不同浓度和 α_k 条件下,相同频率和输入功率的超声波对铝酸钠溶液种分过程的影响,并由此探讨溶液性质对超声波强化作用的影响。

1 实验

1.1 实验参数的确定

研究表明^[1-3],输入功率为 300 W 的超声波处理 $\alpha_k = 1.55$ 、苛性碱浓度 $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 155 \text{ g/L}$ 的铝酸钠溶液,在 55 °C 进行恒温种分反应,反应速率比未经超声处理的铝酸钠溶液的种分反应速率有所提高,且二次成核数也有所增加。本文选取相同超声作用条件,在一定范围内分别改变铝酸钠溶液的 α_k 和 $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$,比较经超声处理和未经超声处理的铝酸钠溶液在 55 °C 进行恒温种分反应时分解率和粒度分布的变化。恒定 $\alpha_k = 1.55$,分别取 $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$ 为 105、155 和 205 g/L,以考察苛性碱浓度对超声强化作用的影响;恒定 $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 155 \text{ g/L}$ 时,分别取 α_k 为 1.35、1.55、1.75、1.95 和 2.15,以考察 α_k 对超声强化作用的影响。

1.2 实验设备

实验中所用的超声波处理器为美国 Sonic 公司生产的 VCX750 超声波处理器,其频率为 $20 \pm 0.05 \text{ kHz}$,功率可调(0~750 W)。种分实验在同型号 3.5 L 不锈钢反应槽中进行,机械搅拌,用水浴夹套恒温,恒温精度为 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。粒度分析用 Mastersizer 2000(Marlvén)激光粒度分析仪进行。

1.3 实验步骤

将一定量的氢氧化钠(AR)及工业氢氧化铝(由中国铝业公司河南分公司提供)与水混合加热至完全溶解,过滤得到浓铝酸钠溶液,备用。实验时稀

释至所需浓度。各取 1 L 溶液,一份在恒温条件下用超声波处理器处理 10 min,功率为 300 W;另一份不经超声处理。将两份溶液分别倒入相同型号的恒温反应槽中,加入相同粒度分布的氢氧化铝晶种使其进行种分反应,搅拌速率为 300 r/min,固含为 600 g/L。在反应进行中的不同时刻,从相应的反应槽中取 6 组浆液样,固液分离后,液体用滴定法分析溶液组分,固体样用 Mastersizer 2000(Marlvén)进行粒度分布分析。

2 实验结果

液体样由滴定分析可得到铝酸钠溶液的苛性比 α_k ,通过下式可计算种分分解率 η :

$$\eta = \frac{\alpha_k - \alpha_{k,0}}{\alpha_k} \quad (1)$$

式中 $\alpha_{k,0}$ 为初始 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比, α_k 为反应时 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比。

超声波能使铝酸钠溶液种分过程的成核百分数增加,一般晶核的粒度范围在 2 μm 以下。因此,我们选取 2 μm 以下粒数分数(φ)来表征成核数的变化(2 μm 以下粒数分数可由所测得的粒度分布曲线在 0~2 μm 范围内积分得到)。图 1(a) 和 1(b) 分别为 $\alpha_k = 1.55$, $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 155 \text{ g/L}$ 的铝酸钠溶液在 55 °C 进行恒温种分反应时,未经超声处理和经超声处理的铝酸钠溶液分解率 η 和 2 μm 以下粒数百分数 φ 随时间变化。由图 1 可见,在反应进行到 8 h 左右,超声处理与未经超声处理的铝酸钠溶液种分分解率 η 和 2 μm 以下粒数分数之差最大。由此,选取反应进行 8 h 后经超声波处理和未经超声波处理的分解率 η 和 2 μm 以下粒数分数之差作为比较超声作用效果的参数。

图 2 和图 3 所示分别为 $\alpha_k = 1.55$ 不同 Na_2O_k 浓度条件下,和 $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 155 \text{ g/L}$ 不同 α_k 条件下,经超声处理和未经超声处理 8 h 的分解率差($\Delta\eta$)和 2 μm 以下粒数百分数之差($\Delta\varphi$)。由图 2 和图 3 可见,随着 Na_2O_k 浓度的降低,8 h 后的分解率和 2 μm 以下粒数分数之差增大,而只有在 $\alpha_k = 1.55$ 左右时,分解率和 2 μm 以下粒数百分数之差才有较明显变化。即超声处理只有在较低浓度和 $\alpha_k = 1.55$ 左右才有明显强化作用。

3 分析与讨论

超声波对化学反应的作用强弱与超声空化作用

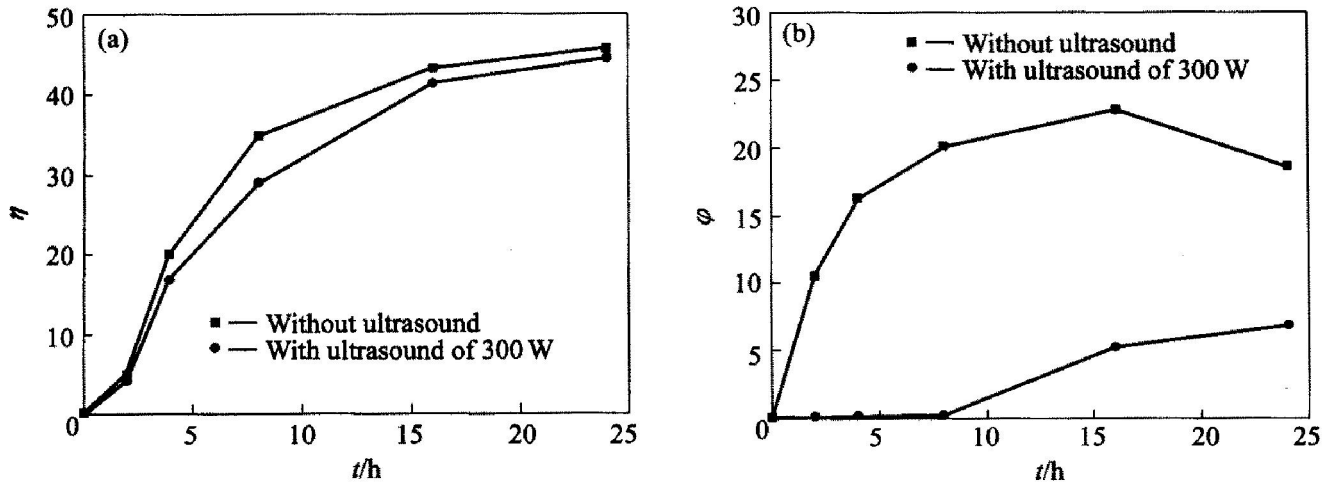


图 1 恒温种分反应时铝酸钠溶液分解率 η 和 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下粒数分数 ϕ 随时间变化

Fig. 1 Comparison of decomposition fraction and particle number percentage below $2\text{ }\mu\text{m}$ during precipitation process at $55\text{ }^{\circ}\text{C}$

(a) —Variation of decomposition fraction η with time;

(b) —Variation of particle number percentage ϕ below $2\text{ }\mu\text{m}$ with time

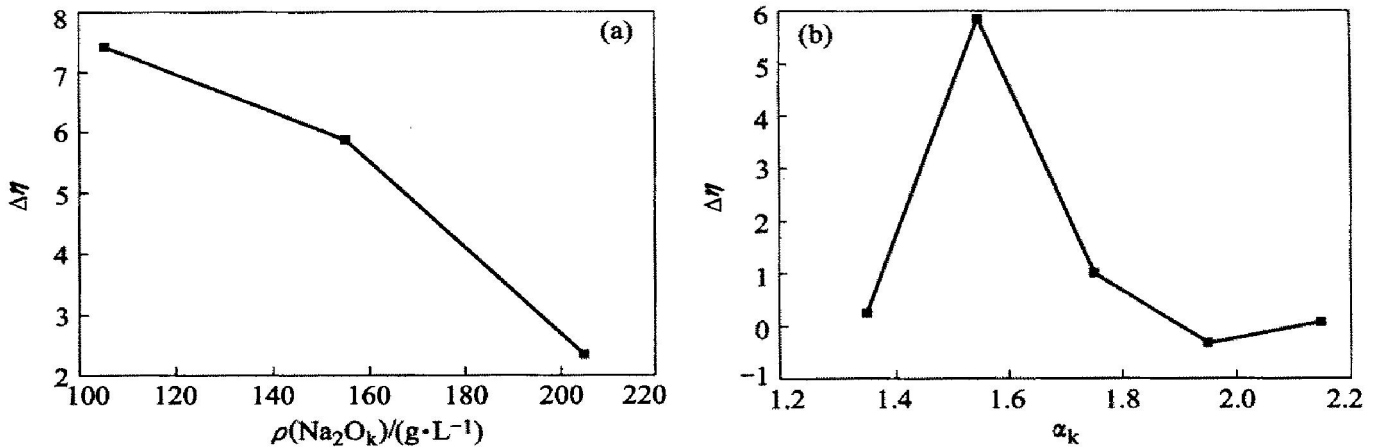


图 2 8 h 的分解率差 $\Delta\eta$ 与 $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$ 及 α_k 的关系

Fig. 2 Difference of decomposition fraction vs content of Na_2O_k and α_k at 8 h

(a) — $\Delta\eta$ vs $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$; (b) — $\Delta\eta$ vs α_k

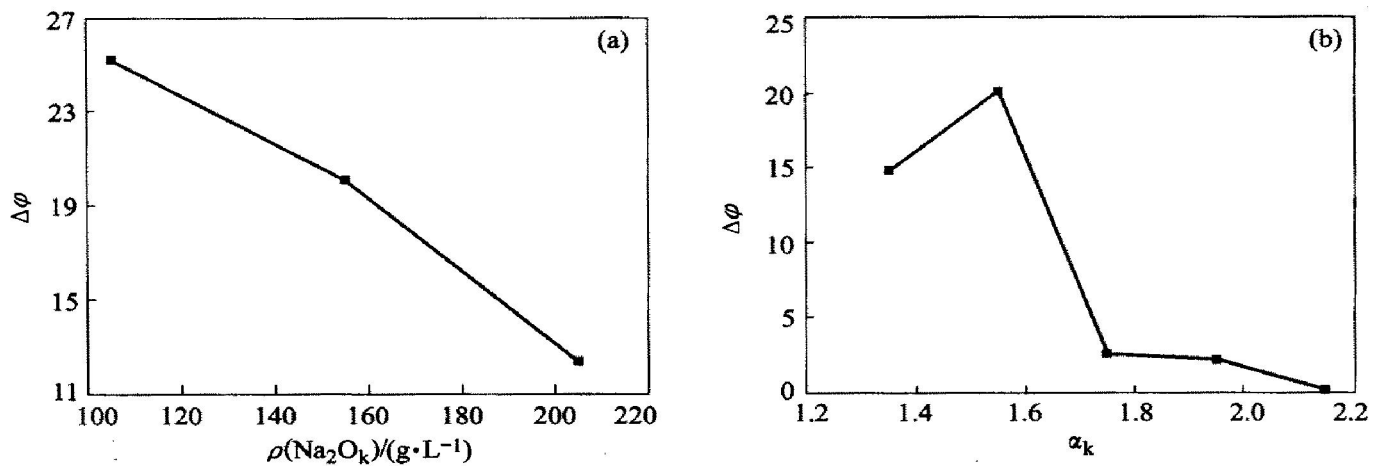


图 3 8 h 的 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下粒数分数差 $\Delta\phi$ 与 $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$ 及 α_k 的关系

Fig. 3 Difference of particle number percentage $\Delta\phi$ below $2\text{ }\mu\text{m}$ vs content of Na_2O_k and α_k at 8 h

(a) — $\Delta\phi$ vs $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$; (b) — $\Delta\phi$ vs α_k

的强弱有直接关系, 超声空化作用的强弱与超声的频率、声强, 作用媒质的粘度、表面张力、蒸汽压、纯净度等均有密切的关系。溶液的表面张力是影响超声空化的一个重要物理性质, 它对超声空化阈值和空化泡的运动均有较大影响^[7, 8]。在一般情况下, 表面张力系数越小, 空化阈值越小, 相同声强下空化强度就越大。采用最大气泡压力法^[10]测定了 $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 155 \text{ g/L}$ 时不同 α_k 条件下铝酸钠溶液的表面张力系数。实验结果与李春荣等^[11]对接近工业成分的铝酸钠溶液在 Na_2O_k 为 $140 \sim 230 \text{ g/L}$, $\alpha_k = 1.8 \sim 3.4$ 时所测定的结果在数量级和趋势上基本一致。图 4(a) 和(b) 分别为表面张力系数与 Na_2O_k 浓度和 α_k 之间的关系。由图 4 可见, 表面张力系数随着 Na_2O_k 浓度增大而增大; 而在 $\alpha_k = 1.55$ 左右时有最小值。即当铝酸钠溶液浓度较小及 $\alpha_k = 1.55$ 左右时, 在其他条件相同的情况下有较强的空化作用, 这与以上超声强化铝酸钠溶液种分过程的实验一致, 说明当铝酸钠溶液浓度及 α_k 变化时, 其物理性质也相应发生变化, 从而导致对超声空化作用影响不同, 因此相同输入功率超声作用对铝酸钠溶液种分过程的强化作用也不同。

超声空化作用的强弱可通过 Luminol 增强声致发光效应的原理, 采用超声场声致发光影像法考察。在碱性溶液中, 超声空化使化学冷光剂 Luminol 经氧化过程获得它的增强光谱, 其发射波长主要落在可见光 $400 \sim 700 \text{ nm}$ 之间, 呈浅蓝色, 可用彩色胶卷感光成像。影像法既可直接用肉眼观看到超声空化场的整体分布, 又可照相记录下来。当超声空化作用强时, 声致荧光照片中声场荧光分布范围

广, 荧光强度也相对强^[12-15]。图 5 所示为用普通彩色胶卷在暗室中拍摄不同条件下铝酸钠溶液的 Luminol 声致荧光分布照片, 曝光时间为 6 min , 超声处理采用美国 Sonic 公司生产的 VCX750 超声波处理器, 为使效果显著, 超声输入功率为 500 W 。由图 5 可见, 当铝酸钠溶液的 α_k 相同时, 低浓度溶液的超声空化作用效果明显强于高浓度溶液。而对于 Na_2O_k 浓度相同的铝酸钠溶液, $\alpha_k = 1.55$ 时的溶液超声空化效果强于 $\alpha_k = 1.35$ 的溶液, 而与同样 Na_2O_k 浓度的氢氧化钠溶液($\alpha_k \rightarrow \infty$) 的超声空化作用效果相比较区别不大。说明在 $\alpha_k = 1.55$ 时, 超声空化作用是较强的, 这与根据溶液表面张力推得的超声空化强度与溶液性质的关系是一致的, 也与超声强化铝酸钠溶液种分过程的实验结果相对应, 进一步证明超声波对种分过程的强化是通过超声空化起作用, 且超声空化作用的强弱与溶液性质有关。

4 结论

在相同超声波条件下, 研究了不同浓度, 不同 α_k 铝酸钠溶液的超声强化种分过程、超声场声致荧光分布和铝酸钠溶液的表面张力系数。超声波只有在较低浓度和 $\alpha_k = 1.55$ ($\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 155 \text{ g/L}$) 左右才对铝酸钠溶液种分过程有明显强化作用。铝酸钠溶液在较低浓度和 $\alpha_k = 1.55$ 左右时表面张力系数较小, 超声空化作用相对较强。在相同超声条件下, 铝酸钠溶液在较低浓度和 $\alpha_k = 1.55$ 左右声场的荧光影像相对较强。超声波对种分过程的强化是

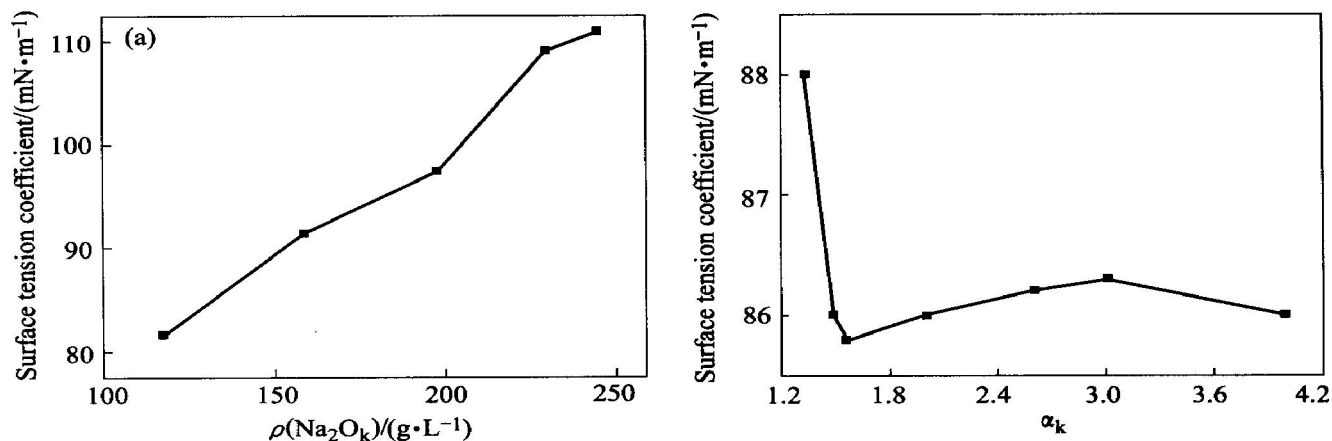


图 4 55 °C 时铝酸钠溶液的表面张力系数与 $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$ 及 α_k 的关系

Fig. 4 Surface tension coefficient of sodium aluminate vs $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$ and α_k

(a) —Surface tension coefficient of sodium aluminate vs $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)$;

(b) —Surface tension coefficient of sodium aluminate vs α_k

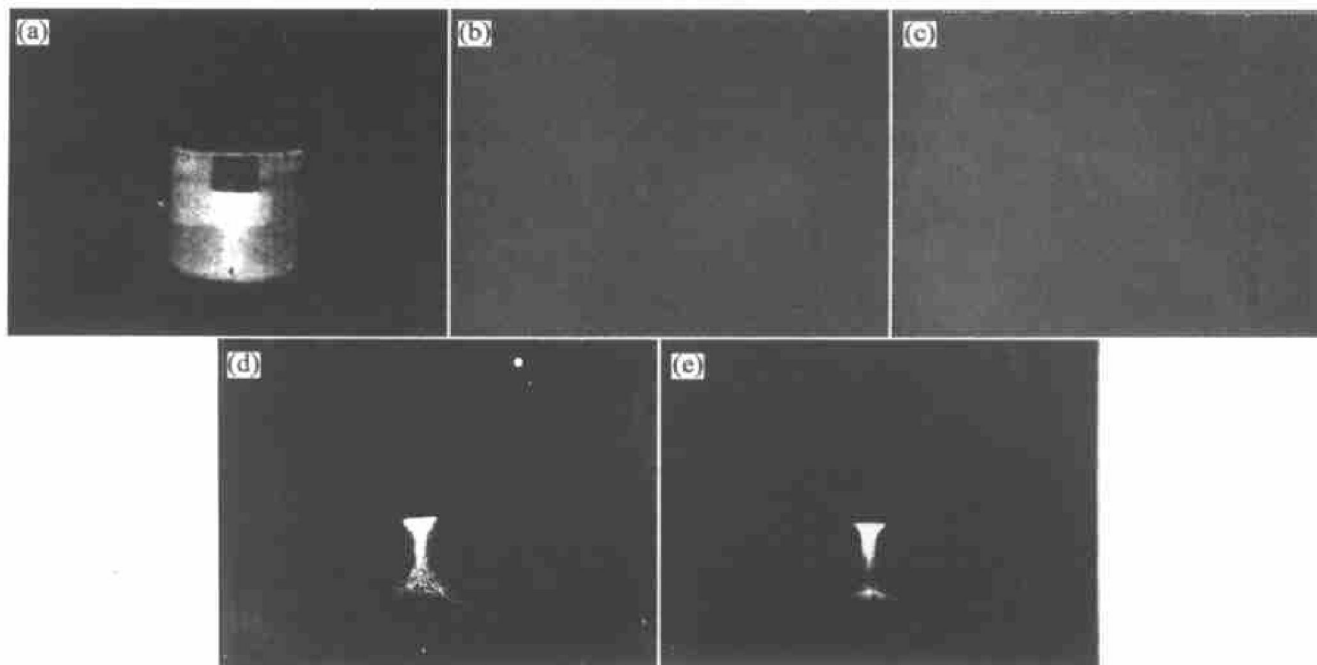


图 5 不同条件下铝酸钠溶液的声致荧光影象

Fig. 5 Sonofluorescent images of sodium aluminate solutions on different conditions

- (a) $-\alpha_k = 1.55$, $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 33 \text{ g/L}$; (b) $-\alpha_k = 1.55$, $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 330 \text{ g/L}$;
 (c) $-\alpha_k = 1.35$, $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 155 \text{ g/L}$; (d) $-\alpha_k = 1.55$, $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 155 \text{ g/L}$;
 (e) $-\alpha_k \rightarrow \infty$, $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 155 \text{ g/L}$

通过超声空化起作用的, 且超声空化作用的强弱与溶液性质有关。

REFERENCES

- [1] 赵继华, 陈启元. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 种分过程的超声强化[J]. 金属学报, 2002, 38(2): 171 - 173.
 ZHAO Ji-hua, CHEN Qi-yuan. Intensifying precipitation seeded in Bayer process with ultrasound[J]. Acta Metall Sinica, 2002, 38(2): 171 - 173.
- [2] 赵继华, 陈启元. 反应条件对超声波强化铝酸钠溶液种分过程的影响[J]. 金属学报, 2002, 38(2): 166 - 170.
 ZHAO Ji-hua, CHEN Qi-yuan. Effect of the reaction condition on the enhancement of $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitation seeded from sodium aluminate solution under ultrasound[J]. Acta Metall Sinica, 2002, 38(2): 166 - 170.
- [3] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜, 等. 超声强化和温度对铝酸钠溶液种分过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 12(3): 607 - 610.
 CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, et al. Effect of ultrasound intensification and temperature on precipitation process from sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 12(3): 607 - 610.
- [4] Misra C, White E T. Crystallisation of Bayer aluminium trihydroxide[J]. J Crystal Growth, 1971(8): 172 - 178.
- [5] 杨重愚. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 18 - 125.
 YANG Zhong-yu. Technology of Alumina Production[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 18 - 125.
- [6] 赵继华. 超声强化拜耳法种分过程的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2001.
 ZHAO Ji-hua. Study on Ultrasonic Intensification on Bayer precipitation Process[D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [7] Mason T J. Practical Sonochemistry[M]. New York: Ellis Horwood Press, 1993. 17 - 51.
- [8] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥: 安徽科技出版社, 1992. 67 - 101.
 FENG Ruo, LI Hua-mao. Sonochemistry and Its Application[M]. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1992. 67 - 101.
- [9] Margulis M A. Sonoluminescence and sonochemical reactions in cavitation fields[J]. Ultrasonics, 1985(7): 157 - 168.
- [10] 李元高, 唐爱东. 物理化学实验研究方法[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2001. 125 - 152.
 LI Yuan-gao, TANG Ai-dong. Research Method of Physical Chemistry Experiment[M]. Changsha: Central South University Press, 2001. 125 - 152.
- [11] 李春荣, 毕诗文, 杨毅宏, 等. 铝酸钠溶液表面张力数学模型的研究[J]. 轻金属, 1986(3): 7 - 10.
 LI Chun-rong, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, et al. Study on

- the model of surface tension of sodium aluminate solution [J]. Light Metals, 1986(3): 7 - 10.
- [12] Suslick K S. Sonochemistry[J]. Science, 1990, 247(23): 1439 - 1455.
- [13] 李化茂, 冯 若. 鲁米诺增强声致发光应用研究的进展与问题[J]. 应用声学, 1998, 17(3): 37 - 39.
- LI Hua-mao, FENG Ruo. Improvement and problems of Lumino's sonofluorescent research[J]. Applied Acoustics, 1998, 17(3): 37 - 39.
- [14] 李化茂, 谢安东, 谢锦平, 等. 超声空化场的影像研究[J]. 声学技术, 1997, 16(3): 117 - 118.
- LI Hua-mao, XIE An-dong, XIE Jin-ping, et al. Photograph study on the ultrasonic cavitation field[J]. Technology of Acoustics, 1997, 16(3): 117 - 118.
- [15] 谢锦平, 李化茂, 冯 若, 等. 鲁米诺声致荧光光谱的检测及空化场分布影像[J]. 赣南师范学院学报, 2000(6): 91 - 93.
- XIE Jin-ping, LI Hua-mao, FENG Ruo, et al. Detecting of the Lumino's sonofluorescence and image of ultrasonic cavitation field[J]. Journal of Gannan Teachers College, 2000 (6): 91 - 93.
- (编辑 李艳红)