

[文章编号] 1004- 0609(2002) 03- 0607- 04

超声强化和温度对铝酸钠溶液种分过程的影响^①

陈国辉, 陈启元, 尹周澜, 张 斌, 李 洁, 陈金清, 刘吉波

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘 要] 运用分形动力学的方法考察了超声强化和温度对铝酸钠溶液种分过程的影响。通过 SEM 图象观察发现低频超声强化相在种分过程中晶种表面有大量次生晶核的生成; 较低温度下(50 ℃)能明显加速铝酸钠溶液晶种分解; 升高温度(60 ℃)虽然对铝酸钠溶液的种分热力学平衡不利, 但由于温度升高, 晶种表面活性增大, 因而可以增大种分反应的谱维数, 前期能够加快铝酸钠溶液晶种分解反应速率。实验表明超声强化在较低温度下强化效果较好, 而升高温度较超声强化对种分影响更为显著。

[关键词] 铝酸钠溶液; 谱维数; 超声波; 温度

[中图分类号] O 31

[文献标识码] A

目前, 工业氧化铝的生产主要是拜耳法, 但由于铝酸钠溶液的超常稳定性, 以及铝酸钠溶液与氢氧化铝晶体之间的高达 1.25 N/m 的界面张力, 即使是在外加大量的氢氧化铝晶种情况下, 铝酸钠溶液的分解也较为缓慢。因此, 人们一直在探索各种强化铝酸钠溶液晶种分解的有效方法^[1~6], 赵继华^[7]首次采用超声波强化铝酸钠溶液晶种分解, 在实验室已经取得了可喜突破, 使种分在相同条件下 6 h 的分解率提高了 9%, 分解率为 45% 的反应时间由 30 h, 缩短至 15 h。本文作者基于铝酸钠溶液种分的经典二级反应, 结合不规则的分形介质上的非经典扩散行为导致的奇异动力学行为, 运用分形反应动力学的方法, 考察了高固含下超声强化和温度对铝酸钠溶液种分的动力学的影响。

1 实验

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测定氧化钠浓度控制在 148~165 g/L, 氧化铝浓度控制在 155~175 g/L 之间, α_K 控制在 1.4~1.62 之间。

超声处理频率: 低频 25 kHz 左右, 高频 50 kHz 左右。

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 50~65 ℃; 搅拌速度: 400 r/min; 晶种量 600 g/L, 晶种带有一定量附碱(含 Na 量 2.46%)。

苛碱和氧化铝浓度分析: 苛碱分析以 BaCl₂ 除去溶液中的 CO₃²⁻, 以水杨酸钠掩蔽溶液中的 Al³⁺, 用绿光酚酞指示剂, 盐酸标定; 氧化铝分析则采用标准锌溶液滴定过量 EDTA 的方法。

2 结果与讨论

铝酸钠溶液晶种分解一般都在高固含情况下进行, 其经典的动力学方程为^[8,9]

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_t(c_A - c_{Ae})^2$$

式中 c_A —溶液中氧化铝的浓度; c_{Ae} ——溶液氧化铝的平衡浓度; k_t ——速率分解常数。

在实验室条件下 c_{Ae} 变化较小, 随着分形几何的发展, 人们发现实际上很多动力学反应实际上还与反应体系的不规则形貌有关, Kopelman 等^[10]认为分形界面的二级反应速率公式为

$$-\frac{dc}{dt} = kt^{d_s/2-1}c^2$$

式中 d_s 为分形表面的谱维数。对比经典的二级反应速率公式 $-\frac{dc}{dt} = k_t c^2$, 其 k_t 不再是常数, 而有 $k_t = kt^{d_s/2-1}$ 。实际上过饱和铝酸钠溶液的分解是从晶种表面开始的, 而晶种表面是不规则的, 表明铝

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划资助项目(G199990649); 国家自然科学基金资助项目(59874031)

[收稿日期] 2001- 05- 22; [修订日期] 2001- 10- 30

[作者简介] 陈国辉(1969-), 男, 讲师, 博士。

酸钠溶液的种分过程符合在分形介质表面上扩散的动力学反应规律。同时,文献[7]认为种分过程还与晶种表面积有关,因此,以上方程应加上分形表面积 S_d , 所以得出铝酸钠溶液的种分反应有如下关系式:

$$-\frac{dc}{dt} = kt^{d_s/2-1} S_d (c_A - c_{Ae})^2$$

在高固含的种分情况下,晶种表面积增加较少,可以认为 S_d 为常数。故积分得到

$$\ln[(c_{A0} - c_{Ae}) / (c_A - c_{Ae}) - 1] = \ln k + 2/d_s - \ln(c_{A0} - c_{Ae}) + 0.5d_s \ln t$$

d_s 反映了铝酸钠溶液种分过程中晶种表面形貌对铝酸钠分解过程的影响。图 1, 2, 3 分别是 50 °C, 55 °C 和 60 °C 下超声强化和未强化的铝酸钠溶液种分 $\ln[(c_{A0} - c_{Ae}) / (c_A - c_{Ae}) - 1] - \ln t$ 关系图; 表 1 给出了其谱维数; 表 2 列出了不同温度和超声强化情况下对应的分解率。50 °C 下超声强化和未强化的种分谱维数分别在 3.14 h 和 4.44 h 有一个拐点, 拐点前谱维数远小于拐点后的谱维数。这是由于种分所用晶种带有大量附碱, 因而在反应初期晶种表面存在反扩散现象, 导致谱维数降低。55 °C 和 60 °C 下由于温度升高, 扩散加快, 拐点消失。在 50 °C 下反扩散现象结束后, 由于较低温度下溶液过饱和度较大, 有利于次生晶核的生成, 导致谱维数增大, 但低温同时可降低速率常数 k 值, 因此, 50 °C 种分的前期分解率小于 55 °C 时的分解率。50 °C 超声强化与未超声情况下的种分则可能由于超声强化可以改变铝酸钠溶液结构^[7], 导致速率常数 k 值会有所增加。赵继华^[7]还证实超声强化不能促进一次成核, 而是促进次生晶核的生成。图 4 和图 5 所示分别为超声与超声强化种分 5 h 后的晶种形貌图, 由图可见: 50 °C 超声强化较未超声强化的种分更有利于次生晶核的生成; 超声强化种分时晶种的不规则性较大, 拐点后谱维数也较高。由于以上两方面的因素, 50 °C 下超声强化与未超声强化在 9 h 时分解率差别达到最大值 6.54; 而 55 °C 下在 6 h 分解率差别达到最大值 5.40。

表 1 不同温度下铝酸钠溶液种分反应的谱维数

Table 1 Spectral dimensions of precipitation reaction of caustic aluminate solutions

$\theta / ^\circ\text{C}$	Spectral dimension		
	Without ultrasound	Lower frequency ultrasound	Higher frequency ultrasound
50	1.12, 1.88	1.04, 1.94	1.72 2.47
55	1.66	1.64	1.64
60	2.44	2.47	

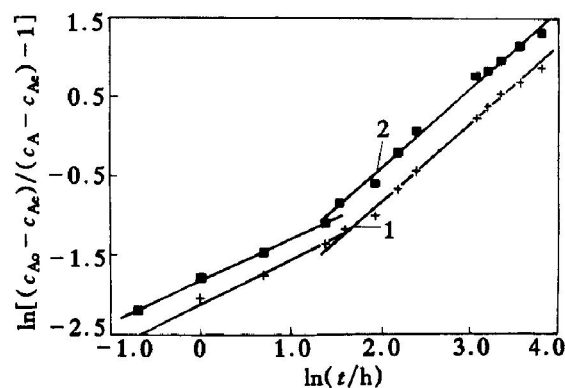


图 1 50 °C 下铝酸钠溶液种分

Fig. 1 Precipitation of sodium aluminate liquor at 50 °C

- (1) —Precipitation without ultrasound;
(2) —Precipitation under lower frequency ultrasound

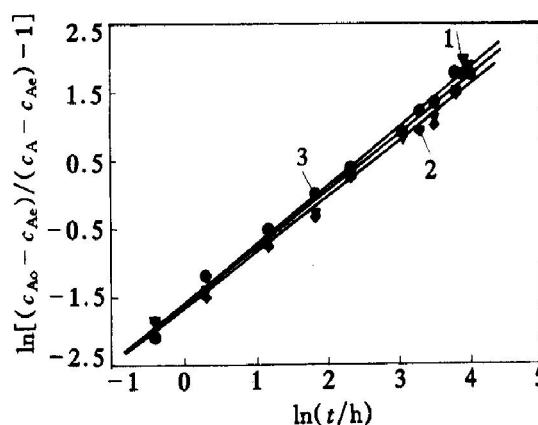


图 2 55 °C 下铝酸钠溶液种分

Fig. 2 Precipitation of sodium aluminate liquor at 55 °C

- (1) —Precipitation without ultrasound;
(2) —Precipitation under higher frequency ultrasound;
(3) —Precipitation under lower frequency ultrasound

实验还表明超声强化效果随温度升高而有所下降, 温度对铝酸钠溶液种分的反应有着重要影响, 在谱维数的变化上, 50 °C 前期谱维数较低, 60

表 2 铝酸钠溶液种分的分解率

Table 2 Precipitation ratio of seeded caustic aluminate solutions

$\theta/^\circ\text{C}$	Time/h	Precipitation ratio		
		Without ultrasound	Lower frequency ultrasound	Higher frequency ultrasound
50	0.5	5.67	5.73	
	1.0	8.22	9.33	
	2.0	10.26	12.82	
	3.0			
	5.0	16.43	20.41	
	6.0			
	9.0	26.67	33.21	
	10.0			
55	0.5	6.11	6.11	6.50
	1.0	8.76	11.36	8.8
	2.0			
	3.0	19.52	21.89	18.76
	5.0			
	6.0	25.12	30.52	25.82
	9.0			
	10.0	34.44	37.18	34.44
60	0.5	9.22	8.88	
	1.0			
	2.0	16.83	17.39	
	3.0			
	5.0	24.3	24.28	
	6.0			
	9.0			
	10.0	34.3	32.74	

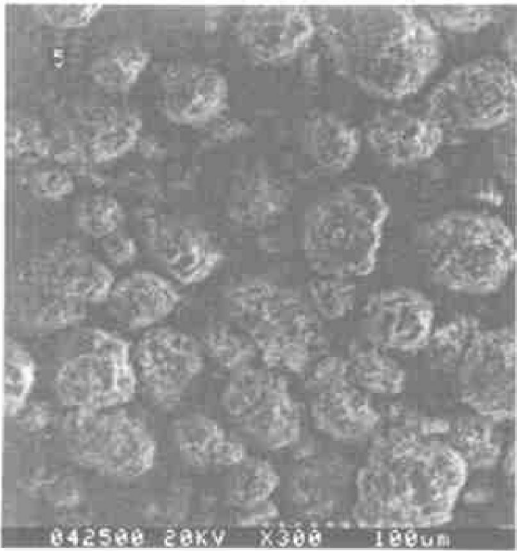


图 4 50 °C 超声强化种分 5 h 后晶种 SEM 图象

Fig. 4 SEM photograph of seeds after 5 h of precipitation under ultrasound at 50 °C

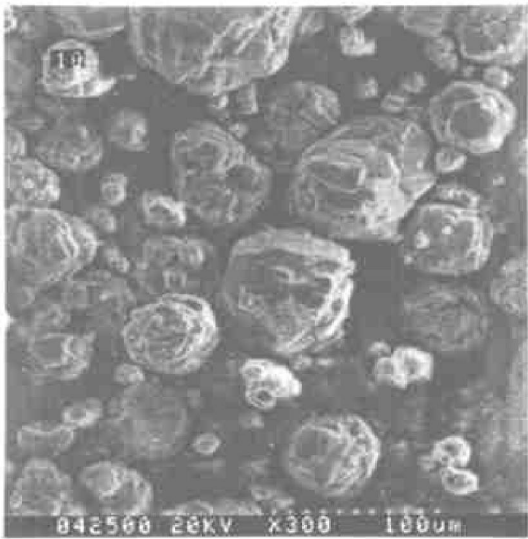


图 5 50 °C 未超声强化种分 5 h 后晶种 SEM 图象

Fig. 5 SEM photograph of seeds after 5 h of precipitation without ultrasound at 50 °C

℃下未超声强化相比 50 °C 未超声强化前期的谱维数增大了一倍。不同温度下的不加超声强化铝酸钠溶液种分过程的前期分解率, 随温度升高而增大, 由此表明, 升高温度可以增大晶种的表面活性, 加大铝酸钠溶液种分动力学的谱维数, 在种分前期可以提高分解率。

3 结论

超声强化铝酸钠溶液晶种分解在较低温度和较低频率情况下, 前期可以通过促进次生晶核的生成, 增大晶种的形貌不规则性提高谱维数进而促进

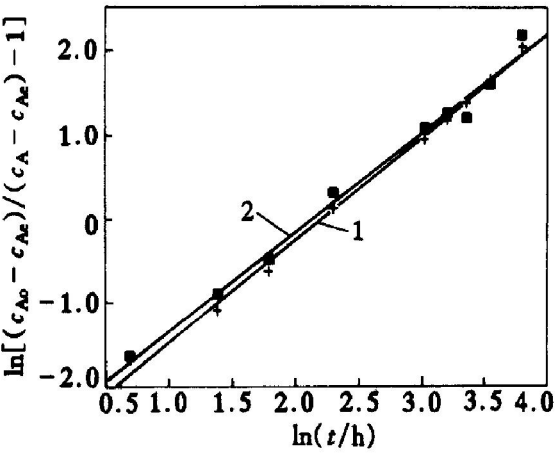


图 3 60 °C 下铝酸钠溶液种分

Fig. 3 Precipitation of sodium aluminate liquor at 60 °C

1—Precipitation without ultrasound;
2—Precipitation under lower frequency ultrasound

铝酸钠溶液种分动力学速率, 提高分解率; 升高温度则可以增大晶种的表面活性, 增大谱维数, 进而在前期提高种分速率, 增大分解率。

[REFERENCES]

- [1] 上官正. 高活性氢氧化铝晶种的制备 [J]. 轻金属, 1995, 8: 12– 14.
SHANGGUAN Zheng. Preparation of highly-active aluminium trihydroxide seeds [J]. Light Metals, 1995, 8: 12– 14.
- [2] Brown N. Effect of calcium ions on agglomeration of bayer aluminium trihydroxide [J]. Journal of Crystal Growth, 1988, 92: 26– 32.
- [3] Harvey R L. Simple reagent techniques to improve alumina processing [J]. Light Metals, 1990: 141– 145.
- [4] Calalo R, Tran T. Effect of sodium oxalate on the precipitation of alumina trihydrate from synthetic sodium aluminate liquors [J]. Light Metals, 1993: 125– 133.
- [5] LI Dian-feng, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, et al. A kind of activity seed used for the precipitation of the sodium aluminate liquor [J]. Light Metals, 1997: 97– 100.
- [6] Miki H. Crystal size change with elapsed time of aluminium hydroxide in industrial crystallization [J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1994, 20(3): 346– 350.
- [7] 赵继华. 超声场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 the precipitation of sodium aluminate liquor under ultrasound [D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [8] Audet D R, Larocque J E. Development of model for prediction of productivity of alumina hydrate precipitation [J]. Light Metals, 1989: 21– 26.
- [9] 李小斌, 龙远志, 杨重愚, 等. 铝酸钠溶液晶种分解过程动力学初步研究 [J]. 轻金属, 1988, 11: 10– 13.
LI Xiao-bin, LONG Yuan-zhi, YANG Zhong-yu, et al. Study on the kinetics of precipitation of sodium aluminate liquor [J]. Light Metals, 1988, 11: 10– 13.
- [10] Kopelman R. Fractal reaction kinetics [J]. J Science, 1988, 241: 1620– 1626.

Fractal kinetics study on precipitation of sodium aluminate liquor under ultrasound

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

LI Jie, CHEN Jin-qing, LIU Ji-bo

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

[Abstract] Fractal kinetics was applied to study the spectral dimensions of the precipitation of sodium aluminate liquor under ultrasound. Experiments show that the rate of precipitation under lower frequency ultrasound can be accelerated at lower temperatures. Higher spectral dimensions can be acquired and the precipitation of sodium aluminate liquor can be accelerated at the beginning of the period, although the higher temperature is disadvantageous for the thermodynamical balance.

[Key words] sodium aluminate liquor; spectral dimension; ultrasound; temperature

(编辑 朱忠国)