

[文章编号] 1004-0609(2002)04-0822-05

超声场对种分反应动力学过程的影响^①

赵继华^{1, 2}, 陈启元¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 兰州大学 化学化工学院, 兰州 730000)

[摘 要] 研究了在无超声场及在 20 kHz 和 33 kHz 超声场 3 种条件下的种分动力学方程。结果表明, 在超声场作用下进行种分过程, 可以大幅度提高分解速度, 缩短分解时间。在 20 kHz 和 33 kHz 超声场中的种分动力学模型与无超声场中的种分动力学模型一致, 但是反应的活化能分别降低了 22 kJ/mol 和 33 kJ/mol。超声场强化种分过程的机理是反应体系吸收了超声场中的空化能量, 降低了反应的能量势垒。

[关键词] 超声场; 种分; 动力学方程; 活化能

[中图分类号] TF 82

[文献标识码] A

种分过程由于分解率低、分解时间长, 长期以来严重制约着整个拜耳法生产的效率, 人们近年来进行了大量的研究, 如活化晶种、加入添加剂、优化工艺条件^[1~4]等等, 取得了较好的效果, 但这些方法都没有从根本上解决过饱和铝酸钠溶液分解速度慢的问题, 为此, 我们用超声场强化种分过程, 利用超声波在溶液中形成的空化现象, 加快过饱和铝酸钠溶液的分解速度, 提高生产效率^[5~7]。

溶液的声空化现象是指存在于液体中的微气核(空化核)在声场作用下振动、生长和崩溃闭合的动力学过程, 这些气泡在极短的时间内崩溃时, 在其周围极小的范围内产生出 1 900~5 200 K 的高温 and 超过 50 MPa 的高压, 温度变化率高达 10⁹ K/s, 并伴有强烈的冲击波, 产生自由基 H·和·OH^[8~10]。

为了进一步研究超声场强化种分反应的机理, 本文作者分别对无超声场和在频率为 20 kHz 和 33 kHz 的超声场 3 个条件下的种分动力学过程进行了研究。

1 实验方法

实验装置由水浴恒温槽、分解槽、搅拌器以及超声波发生器(输出电功率为 0~350W)组成, 在超声波发生器上有频率分别为 20 kHz 和 33 kHz 的两个变幅杆。

采用分析纯 NaOH 和工业纯 Al(OH)₃ 配制成苛性比为 1.5 的高浓度铝酸钠溶液, 实验时稀释至

所需浓度; 晶种来自平果铝厂, 晶种系数为 1.0。

用化学滴定法测定溶液中氧化铝与氧化钠的含量。

2 结果及讨论

2.1 无超声场时的种分动力学

由于种分过程动力学的研究可以帮助人们探讨铝酸钠溶液晶种分解过程的有关机理, 因此, 从 20 世纪 50 年代开始就有很多学者对铝酸钠溶液的种分动力学进行了研究, 得出相近的结果^[11~14], 其中动力学方程为

$$-\frac{d\rho}{dt} = k(\rho - \rho_e)^2 \quad (1)$$

式中 ρ —溶液中氧化铝的质量浓度, ρ_e —溶液中氧化铝的平衡质量浓度, k —分解速率常数; 而活化能 E 为 58~83 kJ/mol。近年来也有将晶种的瞬时因子引入动力学方程的研究中, 得出了较为不同的成果^[15]。

研究种分动力学时, 参照文献[16]的方法, 以 $S = \rho - \rho_e$ 表示溶液过饱和度, 其中铝酸钠溶液中氧化铝的平衡浓度采用 Misra 提出的公式^[17]求算, 即

$$\rho_e = \rho_k \exp\left(6.2106 - \frac{2486.7}{T} + \frac{1.08753}{T}\rho_k\right) \quad (2)$$

式中 ρ_k 为铝酸钠溶液中苛性碱 Na₂O 浓度, T 是绝对温度。

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064902-3); 国家自然科学基金资助项目(59874031)

[收稿日期] 2001-09-22; [修订日期] 2001-12-24

[作者简介] 赵继华(1972-), 女, 博士。

为研究种分分解速度与过饱和度的关系, 将分解速度 $(-d\rho/dt)$ 用 u 表示, 并以过饱和度的对数 $\lg S$ 对种分分解速度的对数 $\lg u = \lg(-d\rho/dt)$ 作图, 得图 1。由图 1 可见, $\lg u$ 与 $\lg S$ 成线性关系, 其斜率为 2, 即

$$\lg u = \lg\left(-\frac{d\rho}{dt}\right) = 2\lg S + b = 2\lg(\rho - \rho_e) + b \quad (3)$$

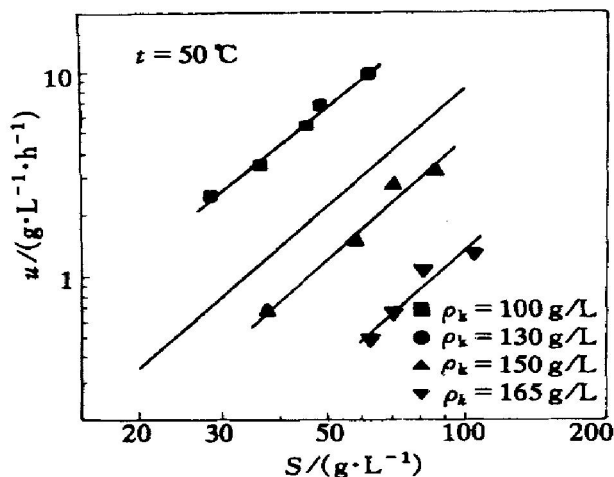


图 1 种分分解速度与溶液过饱和度的对数关系图

Fig. 1 Logarithmic plots of precipitation rate vs supersaturation

与前人的结果对比, 可知该式与式(1)的对数式吻合。

对式(1)积分得

$$\frac{1}{\rho - \rho_e} + \frac{1}{\rho_0 - \rho_e} = kt \quad (4)$$

将 $\frac{1}{\rho - \rho_e}$ 即 $(1/S)$ 对时间 t 作图(图 2), 可以得到不同温度下的分解速度常数。

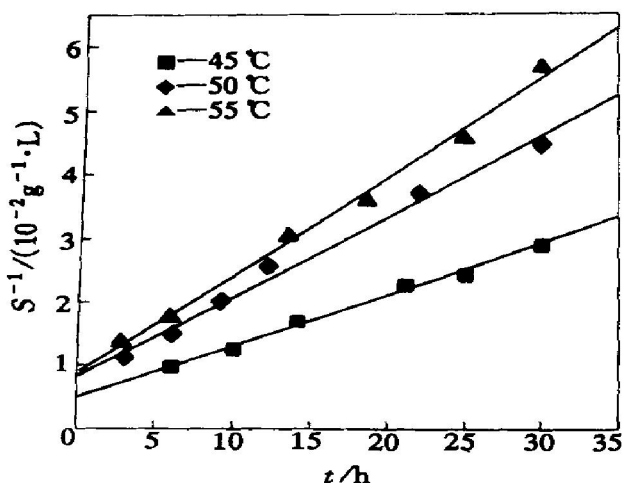


图 2 $1/S$ 与分解时间的关系图

Fig. 2 Plots of $1/S$ vs precipitation time

根据 Arrhenius 方程的积分式:

$$\ln k = -\frac{E}{R} \times \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (5)$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图(图 3), 由该直线的斜率求得活化能 $E = 68 \text{ kJ/mol}$, 其值与前人的结果相近。

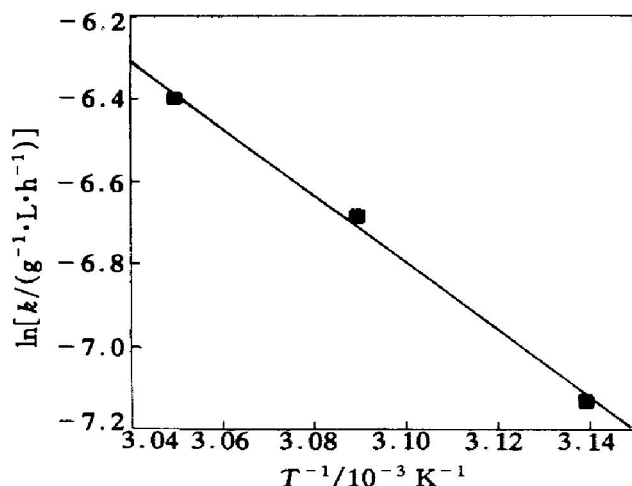


图 3 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 3 Plot of $\ln k$ vs $1/T$

由此可得种分过程的动力学方程式为

$$u = -\frac{d\rho}{dt} = k_0 \times \exp\left(-\frac{68 \times 10^3}{RT}\right) \times (\rho - \rho_e)^2 \quad (6)$$

2.2 在 33 kHz 超声场中种分的动力学

为研究在 33 kHz 超声场中种分分解速度与过饱和度的关系, 以过饱和度的对数 $\lg S$ 对 $\lg u$ 作图, 得图 4。由图 4 可见在 33 kHz 超声场中种分分解速度的对数 $\lg u$ 与溶液过饱和度的对数 $\lg S$ 仍成线

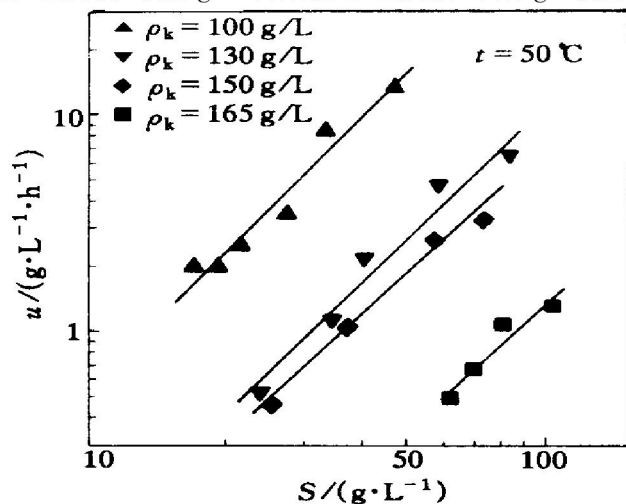


图 4 在 33 kHz 超声场中种分分解速度与溶液过饱和度的对数关系图

Fig. 4 Logarithmic plots of precipitation rate vs supersaturation under 33 kHz ultrasound

性关系, 且斜率为 2。可见在 33 kHz 超声场中的种分过程的动力学方程式与无超声时相同。将不同温度下的 $\frac{1}{\rho - \rho_e}$ 对时间 t 作图(图 5), 可以得到在 33 kHz 超声场中不同温度下的分解速度常数 k , 再以其对数 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图(图 6), 由该直线的斜率求得活化能 $E = 35 \text{ kJ/mol}$ 。

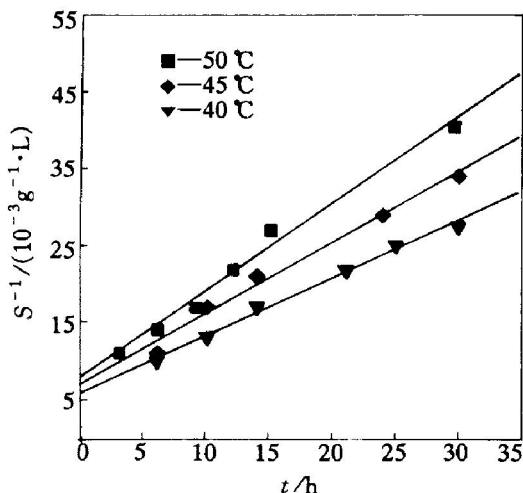


图 5 在 33 kHz 超声场中 $1/S$ 与分解时间 t 的关系图

Fig. 5 Plots of $1/S$ vs precipitation time t under 33 kHz ultrasound

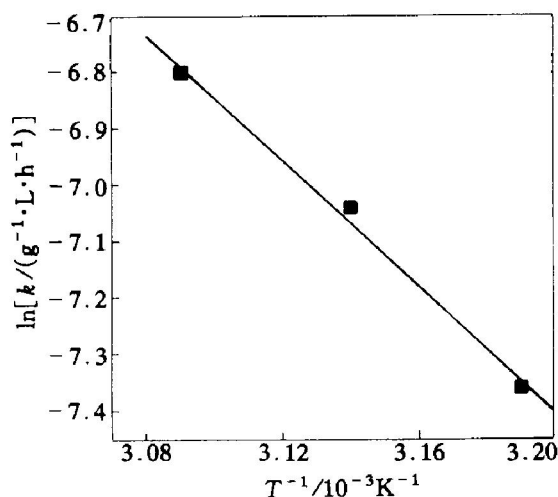


图 6 在 33 kHz 超声场中 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 6 Plot of $\ln k$ vs $1/T$ under 33 kHz ultrasound

由此可得在 33 kHz 超声场中种分过程的动力学方程式为

$$u = - \frac{d\rho}{dt} = k_{33} \times \exp\left(-\frac{35 \times 10^3}{RT}\right) \times (\rho - \rho_e)^2 \quad (7)$$

与无超声场中种分过程的动力学方程式(6)相比, 活化能降低了 33 kJ/mol, 因此在 33 kHz 超声场作用下, 铝酸钠溶液的种分分解速度明显加

快^[5, 7]。

2.3 在 20 kHz 超声场中的种分动力学

为研究在 20 kHz 超声场中种分分解速度与过饱和度的关系, 以过饱和度的对数 $\lg S$ 对 $\lg u$ 作图, 结果如图 7 所示。由图 7 可见 $\lg u$ 与 $\lg S$ 成线性关系, 其斜率为 2。

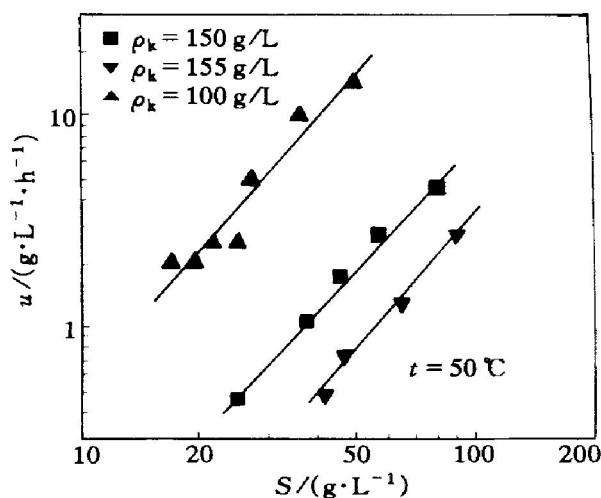


图 7 在 20 kHz 超声场中种分分解速度与溶液过饱和度的对数关系图

Fig. 7 Logarithmic plots of precipitation rate vs supersaturation under 20 kHz ultrasound

从上述分解速度与过饱和度的关系中, 可以得出在 20 kHz 超声场中的种分过程的动力学方程式与无超声时相同。将 $\frac{1}{\rho - \rho_e}$ 即 $1/S$ 对时间 t 作图(图 8), 可以得到在 20 kHz 超声场中不同温度下的分解速度常数 k , 再以其对数 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图(图 9), 由该直线的斜率求得活化能 $E = 46 \text{ kJ/mol}$ 。

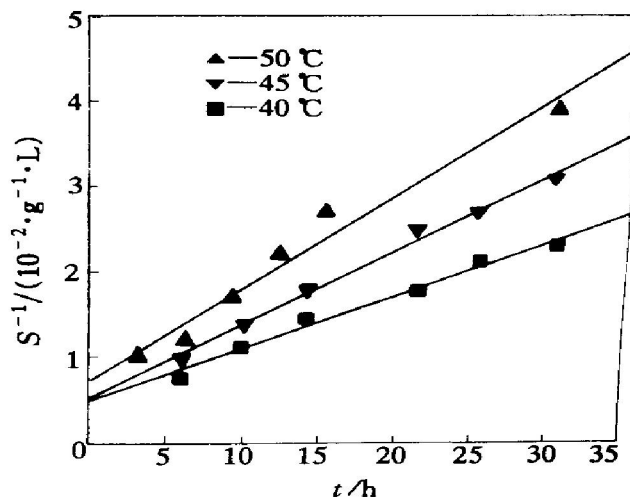


图 8 在 20 kHz 超声场中 $1/S$ 与分解时间 t 的关系图

Fig. 8 Plots of $1/S$ vs precipitation time t under 20 kHz ultrasound

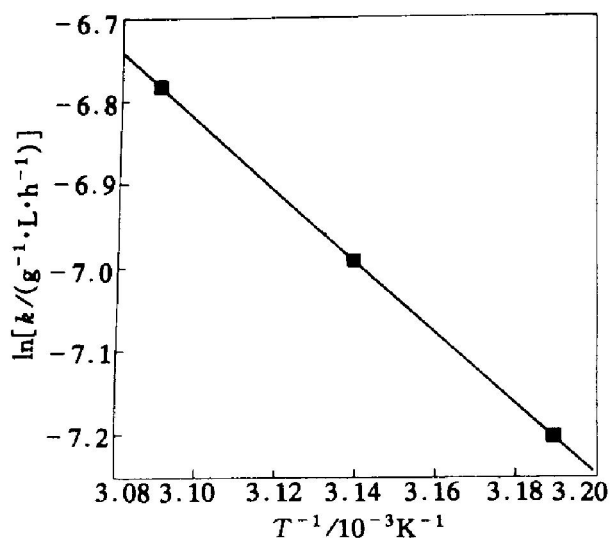


图9 在20 kHz超声场中 $\ln k$ 和 $1/T$ 的关系图

Fig. 9 Plot of $\ln k$ vs $1/T$ under 20 kHz ultrasound

由此可得在22 kHz超声场中种分过程的动力学方程式为

$$u = -\frac{d\rho}{dt} = k_{20} \times \exp\left(-\frac{46 \times 10^3}{RT}\right) \times (\rho - \rho_e)^2 \quad (8)$$

与无超声场中种分过程的动力学方程式(6)相比,活化能 E 降低了22 kJ/mol;与在33 kHz超声场中种分过程的动力学方程(7)相比,活化能升高了11 kJ/mol。因此,在20 kHz超声场作用下的种分分解速度比无超声场中种分分解速度大,却小于33 kHz超声场中的种分分解速度^[5]。

2.4 3个种分动力学模型对比

对比式(6), (7)和(8),可知:在超声场中强化种分过程,并未改变动力学基本模型,都是

$$u = -\frac{d\rho}{dt} = k'_0 \exp(-E/RT) (\rho - \rho_e)^2$$

但是反应的活化能却得到不同程度的降低,因此超声场强化种分过程并没有改变种分进行的方式,只是由于体系吸收部分声能而降低了反应活化能,加快了反应速度;而且降低活化能的多少与超声场的频率有关,其中在33 kHz超声场中降低了33 kJ/mol,在20 kHz超声场中降低了22 kJ/mol;在超声场中种分还改变了反应的频率因子 k'_0 ,而频率因子与参加反应的分子振动有关,可能是溶液在超声场中空化产生的极大的压力梯度促进了反应物分子的这种振动,从而提高了反应速度。

3 结论

无超声场时的种分动力学方程式,与前人的结

果相符;在20 kHz和33 kHz超声场中,种分动力学模型没有改变,只是反应的活化能和反应速率常数有所改变。在20 kHz超声场中种分反应的活化能比无超声场时降低了22 kJ/mol;而在33 kHz超声场中种分反应的活化能降低了33 kJ/mol。

[REFERENCES]

- [1] 上官正. 高活性氢氧化铝晶种的制备 [J]. 轻金属, 1994(5): 12-14.
SHANGGUAN Zheng. Preparation of active $\text{Al}(\text{OH})_3$ seed [J]. Light Metals, 1994(5): 12-14.
- [2] Paramzi S M, Pankratev Y D, Turkov V M. Study of the nature of product of mechanochemical activation of hydrogillite [J]. Izv Sib Otd Akad Nauk S SSR, Ser Khim Nauk, 1988(2): 47-51.
- [3] 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.
- [4] Harvey R L. The production of coarse mosaic aluminium trihydroxide from ball-milled seed [J]. Light Metals, 1990: 141-145.
- [5] 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. Enhancement of ultrasound on aluminium trihydroxide precipitation on Bayer process [D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [6] 赵继华, 陈启元, 张平民. 强化过饱和铝酸钠溶液种分过程的研究进展 [J]. 中国稀土学报, 2000, 18 (Spec Issue): 155-157.
ZHAO Ji-hua, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ping-min. Techniques to improve the precipitation of the sodium aluminate liquor [J]. J Chin Rare Earth Soc, 2000, 18 (Spec Issue): 155-157.
- [7] ZHAO Ji-hua, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, et al. Study on improvement in aluminium hydroxide precipitation of Bayer process under ultrasound [A]. Proceedings of International Conference on Engineering and Technological Sciences 2000 [C]. Beijing: New World Press, 2000. 1450-1451.
- [8] Susick K S. Sonochemistry [J]. Science, 1990, 247 (3): 1439-1445.
- [9] 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, 14A: 777-780.
- [10] Enomoto N, Katsumoto M, Nakagawa Z. Effect of ultrasound on the dissolution-precipitation process in the aluminium hydroxide-water system [J]. J Ceram Soc

- Jpn, 1994, 102(12): 1105– 1110.
- [11] Pearson T G. The Chemical Background to the Aluminium Industry [M]. London: Royal Institute of Chemistry Monograph, 1955. 50– 55.
- [12] Scott J. Extractive Metallurgy of Aluminium, Vol. 1 [M]. New York: Interscience, 1963. 203.
- [13] Audet D R, Larocque J E. Development of model for prediction of productivity of alumina hydrate precipitation [J]. Light Metals, 1989: 21– 26.
- [14] 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– 14.
- LI Xiao-bin, LONG Yuan-zhi, YANG Zhong-yu, et al. Study on kinetics of precipitation from sodium aluminate solution [J]. Light Metals, 1988, 11: 10– 14.
- [15] 毕诗文, 薛红, 杨毅宏, 等. 拜耳法铝酸钠溶液分解动力学 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 131– 134.
- BI Shi-wen, XUE Hong, YANG Yi-hong, et al. Kinetics of decomposing of Bayer sodium aluminate solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 131– 134.
- [16] White E T, Bateman S H. Effect of caustic concentration on the growth rate of $\text{Al}(\text{OH})_3$ particle [J]. Light Metals, 1988: 157– 162.
- [17] Misra C. Solubility of aluminium trihydroxide (hydrargillite) in sodium hydroxide solutions [J]. Chemistry and Industry, 1970, 20: 619– 623.

Effect of ultrasound on kinetics of aluminium trihydroxide precipitation Bayer process

ZHAO Jihua^{1, 2}, CHEN Qi-yuan¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

[Abstract] The precipitation rate is increased and the precipitation time is reduced remarkably under ultrasound. The kinetic model of precipitation without ultrasound is in accordance with those of other researches. It is a second order rate equation model that relates the instantaneous rate of hydrate precipitation to the supersaturation of sodium aluminate solution. The activation energy found in experiments is 68 kJ/mol, closing to the values published before. Furthermore, the kinetic models of precipitation under 20 kHz and 33 kHz ultrasound are the same as those without ultrasound, with exception of activation energies reduction and the frequency factors changed. Compared with the activation energy without ultrasound, it is reduced by 33 kJ/mol and 22 kJ/mol under 33 kHz and 20 kHz ultrasound respectively.

[Key words] ultrasound; precipitation; kinetic model; activation energy

(编辑 吴家泉)