

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

电导法研究过饱和铝酸钠溶液均相成核过程

张立川 陈启元* 尹周澜

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用自行研制电导在线跟踪仪, 配套特制的传感器式电导电极, 研究铝酸钠溶液均相成核过程中溶液电导变化规律, 及溶液过饱和度对反应诱导期作用; 通过测定铝酸钠溶液均相成核过程诱导期, 结合溶液均相成核理论, 测得 323 K 下, 饱和度 $S>3.8$ 的铝酸钠溶液均相成核过程中的表观反应级数 $n=4\pm 1$, 固-液界面能 $\gamma=(40.6\pm 2.0)$ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 并据此估算临界成核粒径 $r_c=(1.1\pm 0.2)$ nm. 研究结果与文献值吻合, 证明该套仪器具有较高的灵敏度和可靠性.

关键词: 铝酸钠溶液; 均相成核; 在线检测; 电导

中图分类号: O642

Investigation of the Homogeneous Nucleation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ Crystals from Supersaturated Sodium Aluminate Solution by Conductance Probe

ZHANG Li-Chuan CHEN Qi-Yuan* YIN Zhou-Lan

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

Abstract: This paper presents the application of a novel conductance detector together with a self-made conductance probe, for studying the homogeneous nucleation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from supersaturated sodium aluminate solution under isothermal, batch crystallization conditions. The effects of supersaturation on indication period were examined. The nucleation kinetics showed a (4 ± 1) -order dependence upon Al_2O_3 relative supersaturation and an interfacial energy of (40.6 ± 2.0) $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, which were used to predict the critical nucleus size of (1.1 ± 0.2) nm at 323 K, $S>3.8$. These results were consistent with those in literatures, indicating the satisfactory reliability and sensitivity of the apparatus.

Key Words: Sodium aluminate solution; Homogeneous nucleation; Measuring online; Conductance

氧化铝工业生产中, 过饱和铝酸钠溶液加晶种分解工艺包含成核过程(均相成核、二次成核), 晶粒径向长大过程, 附聚长大等过程. 从微观动力学的角度来看, 对过饱和铝酸钠溶液不加晶种的均相成核过程动力学规律的研究, 将为解释过饱和铝酸钠溶液分解机理提供更重要、更直接的实验依据^[1,2]. 由于研究手段的限制, 目前对此一研究仍显得相当困难. 一般通过对成核前后溶液浊度、浓度、电导等性质的变化来测定反应诱导期, 并与经典的均相成核理论

相结合, 获得过程动力学信息^[3-6].

在诱导期的测定过程中, 需要两个必要条件: (1) 溶液必须很快混合均匀, 达到既定温度; (2) 实验方法必须能灵敏而准确测定溶液体系性质变化. 常规的检测方法采用人工定时采样, 采样步长过长(>15 min), 无法满足实验精度要求; Rossiter 等^[6]采用 MALLS (multi-angle laser light scattering)、TEM、XRD、IFESEM (in-lens field emission scanning electron microscopy) 联合法, 实验操作复杂, 对仪器要求高.

Received: January 18, 2008; Revised: March 13, 2008; Published on Web: April 21, 2008.

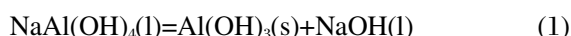
*Corresponding author. Email: cqy@mail.csu.edu.cn; Tel: +86731-8877364.

国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2005CB623702)资助

本文采用自行研制的铝酸钠溶液电导在线跟踪仪, 研究铝酸钠溶液均相成核动力学过程. 本套设备制作工艺简单, 操作简便, 适用于强碱性溶液电导的测定, 较以往的常规检测方法^[4,5]更能准确可靠测定出反应过程的诱导期.

1 均相成核理论

铝酸钠溶液的分解是从铝酸钠溶液中析出氢氧化铝固体的过程, 是一个化学反应过程, 同时溶液导电性相应变化. 分解反应宏观过程可表示为



定义铝酸钠溶液相对过饱和度为 $\sigma = (C - C_e)/C_e$, C 和 C_e 分别为 Al_2O_3 的实际浓度和平衡浓度(质量浓度), 溶液的过饱和度为 S , $S = \sigma + 1$. C_e 采用 Misra^[7] 经验公式计算

$$C_e = C(\text{Na}_2\text{O}_k) \times \exp(6.2106 - (2486.7 - 1.0875C(\text{Na}_2\text{O}_k)/T)) \quad (2)$$

式(2)中, $C(\text{Na}_2\text{O}_k)$ 表示溶液中苛性碱浓度. 根据经典的成核理论^[8,9], 均相成核速率(J)与溶液过饱和度(S)等的关系为

$$J = A \exp[-\beta\gamma^3 V^2 / (\nu^2 (kT)^3 (\ln S)^2)] \quad (3)$$

式中 β 为晶型几何参数, $\beta = 16\pi/3$; V 为晶体摩尔体积, $V = M_w/\rho N = 5.35 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, $M_w = 7.8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho = 2420 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $N = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; ν 为 1 mol 晶体溶解在溶剂中产生的离子数, $\nu = 2$; k 为波尔兹曼常数, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度; γ 为固-液界面能, 实际上, 由于 γ 很难直接测得, 因此常用检测反应诱导期等方法间接估算固-液界面能^[3-8].

溶液反应诱导期 τ 、相对过饱和度 σ 与成核速率 J 的经验关系^[8,9]可以简单表示为

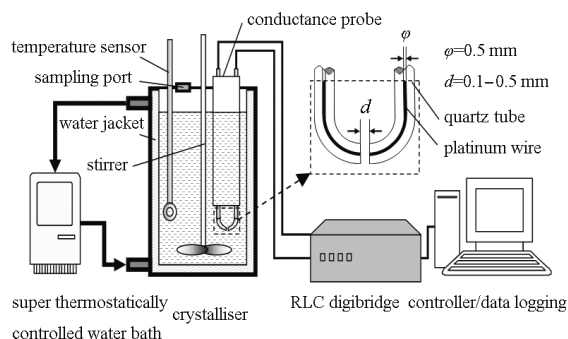


图 1 过饱和铝酸钠溶液均相成核诱导期测定装置示意图

Fig.1 Experimental apparatus for measuring induction period of supersaturated sodium aluminate solution

$$J = K\tau^{-1} \quad (4)$$

$$J = k_n \sigma^n \quad (5)$$

式中 K 为经验比例常数; k_n 为速率常数; n 为表观反应级数. 联立(3)、(4)可得

$$\tau = (K/A) \exp[\beta\gamma^3 V^2 / (\nu^2 (kT)^3 (\ln S)^2)] \quad (6)$$

温度 T 一定时, $\lg\tau - (\lg S)^{-2}$ 呈线性关系, 其斜率用 m 表示, 则有

$$\gamma = 2.303 kT (m\nu^2/\beta V^2)^{1/3} \quad (7)$$

根据 Gibbs-Thomson 关系式^[10], 临界成核粒径 r_c 为

$$r_c = 2M_w \gamma / RT \rho \ln S \quad (8)$$

联立(4)、(5)并对数化, 其 $\lg\tau - \lg\sigma$ 直线斜率的绝对值即为成核过程的表观反应级数 n

$$\lg\tau = \lg(K/k_n) - n \lg\sigma \quad (9)$$

2 实验

实验装置如图 1 所示, 采用 LH586-2 型超级恒温水浴槽(上海精科器实业有限公司)保持分解过程温度恒定为 $(323.0 \pm 0.2) \text{ K}$; JHS-1/90 型电子恒温搅拌机(杭州仪表电机有限公司)促进溶液充分均匀混合, 搅拌速率为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 采用密闭式不锈钢反应釜, 有效容积为 600 mL. 溶液电导在线跟踪仪是将 RLC-YD2810FA 型高频数字电桥仪(常州扬子电子有限公司)与电脑联机改装而成, 采样频率为 3 次/s, 可在线记录、分析数据, 自动给出诱导期值; 与在线跟踪仪配套的传感器式电导电极为特制的两根嵌于石英管内的圆细铂丝($\phi = 0.5 \text{ mm}$)截面相对组成, 间距 $d = 0.1 - 0.5 \text{ mm}$.

本实验研究体系为 $T = 323 \text{ K}$, $\alpha_k = 1.2 - 1.35$, $C(\text{Na}_2\text{O}_k) = 50 - 110 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过饱和铝酸钠溶液; $\alpha_k =$

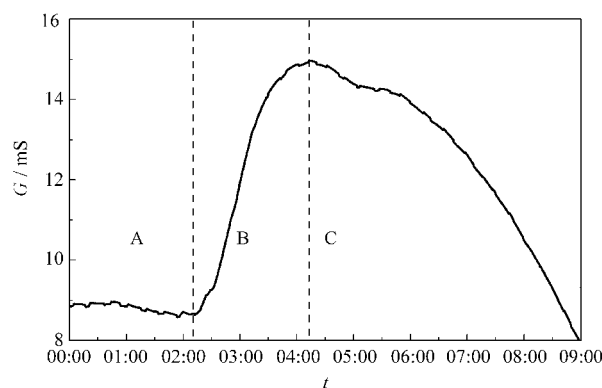


图 2 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程电导随时间变化曲线

Fig.2 Conductance of homogenous nucleation in caustic aluminate solution as a function of time
 $\alpha_k = 1.3108$, $C(\text{Na}_2\text{O}_k) = 95.27 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 323.2 \text{ K}$

表 1 铝酸钠溶液均相成核诱导期检测结果

Table 1 Induction period of homogeneous nucleation of supersaturated sodium aluminate solution

No.	α_k	$C(\text{Na}_2\text{O}_k)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$C(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_s(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	σ	S	τ/s
1	1.290	57.31	73.11	15.69	3.66	4.66	1932
2	1.291	62.00	78.99	17.25	3.58	4.58	2125
3	1.306	70.22	88.42	20.08	3.40	4.40	2276
4	1.315	75.00	93.80	21.80	3.30	4.30	2686
5	1.295	86.44	109.77	26.11	3.20	4.20	3000
6	1.290	95.05	121.24	29.56	3.10	4.10	3369
7	1.296	100.12	127.12	31.67	3.01	4.01	4278
8	1.301	105.20	133.03	33.85	2.93	3.93	5390
9	1.311	108.12	135.70	35.13	2.86	3.86	6222

T=323 K

$1.645 \times C(\text{Na}_2\text{O}_k)/C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为溶液苛性比, $C(\text{Na}_2\text{O}_k)$ 、 $C(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 分别为溶液 Na_2O_k 和 Al_2O_3 的质量浓度。

实验时取一定量预先配制的、可长期稳定贮存的浓溶液 ($C(\text{Na}_2\text{O}_k) \approx 254 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 煮沸, 加一定量沸腾的去离子水稀释, 配制成所需新溶液. 要求溶液从稀释到装入反应釜中, 达到指定温度, 所需时间相对于诱导期可忽略不计。

3 结果与讨论

图 2 为均相过饱和铝酸钠溶液均相成核过程中溶液电导率随时间的变化规律. 定义新配制的溶液达到指定温度的时刻为零时刻, 从零时刻到检测到溶液电导出现转折所需时间为诱导期, 由系统程序自动给出. 整个反应过程明显分为三个阶段, 第一阶段(A区)为均相成核诱导期, 第二阶段(B区)为上升期, 第三阶段(C区)为快速反应期。

整个诱导期间溶液保持澄清, 相对去离子水在可见光区的吸光度为零, 当 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结晶核群的总体粒径超过临界粒径 r_c 时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体便开始生

成, 溶液也由均相变为非均相, 溶液分解反应速率迅速增大^[9], 因此溶液的电导率突然增大, 这意味着诱导期的结束; 后期电导率的不断下降, 是因为随着反应的不断进行, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体颗粒不断增多, 溶液逐渐混浊, 干扰电导测量, 吸光度的同步测定也印证了这一推断。

铝酸钠溶液均相成核是一系列可逆的基元反应过程^[9], $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结晶核的生成伴随着铝酸根离子浓度的减少和氢氧根离子浓度的增加, 由于后者的导电能力比前者强, 因此溶液电导应该变大, 但是实际的诱导期和均相成核过程十分复杂, 由图 2 可以看出, 对实验数据进行滤波扣除噪声干扰后, A 区的电导在一定幅度内仍存在明显的波动, 表明诱导期间可能伴有铝酸根离子不断重构和相互转化。

表 1 为 $T=323 \text{ K}$ 下, $\alpha_k \approx 1.30$ 不同过饱和度铝酸钠溶液均相成核诱导期的检测结果. 由表 1 可知, 诱导期对溶液初始过饱和度存在很强的依赖关系, 相同苛性比的铝酸钠溶液的过饱和度随浓度增大而不断降低, 对应的均相成核诱导期不断增长。

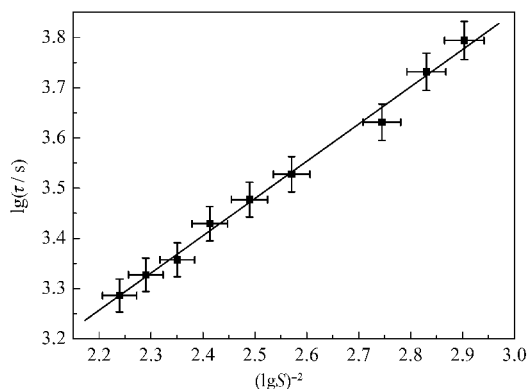


图 3 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程 $\lg\tau-(\lg S)^{-2}$ 关系曲线
Fig.3 $\lg\tau$ against $(\lg S)^{-2}$ for homogenous nucleation of supersaturated sodium aluminate solution

T=323 K, $\alpha_k \approx 1.30$, $C(\text{Na}_2\text{O}_k)=50-110 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

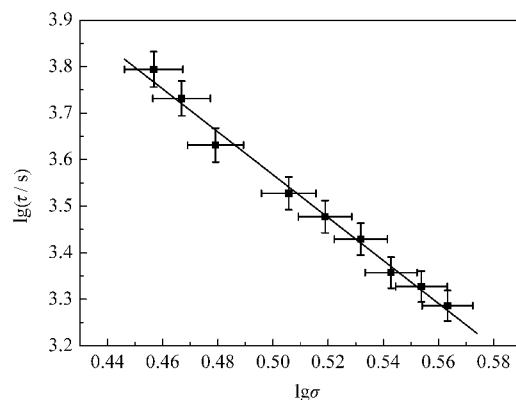


图 4 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程 $\lg\tau-\lg\sigma$ 关系曲线
Fig.4 $\lg\tau$ against $\lg\sigma$ for homogenous nucleation of supersaturated sodium aluminate solution

T=323 K, $\alpha_k \approx 1.30$, $C(\text{Na}_2\text{O}_k)=50-110 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

表 2 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程特征参量
Table 2 Index of homogeneous nucleation of supersaturated sodium aluminate solution

$\gamma/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	r_c/nm	n
40.6 ± 2.0	1.1 ± 0.2	4 ± 1

γ : solid-liquid interface energy, r_c : critical nucleation size, n : apparent reaction order, $T=323\text{ K}$, $\alpha_k \approx 1.30$, $C(\text{Na}_2\text{O}_3)=50\text{--}110\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $S=3.8\text{--}4.8$

利用表 1 实验数据, 分别建立 $\lg\tau-(\lg S)^{-2}$ 、 $\lg\tau-\lg\sigma$ 回归关系, 如图 3、4 所示. $\lg\tau-(\lg S)^{-2}$ 线斜率 $m=0.74$, 回归相关系数为 0.997, 由(7)、(8)式可得过饱和铝酸钠溶液均相成核过程的固-液界面能 γ 和临界成核粒径 r_c ; $\lg\tau-\lg\sigma$ 直线斜率的绝对值即为成核反应过程的表现反应级数 n , 回归相关系数为 0.985. 本研究条件下所得结果如表 2 所示.

所得结果与文献值^[3-7, 10-15]吻合. 研究表明, 该套仪器具有很高的灵敏度, 能方便准确地测定过饱和铝酸钠溶液均相成核诱导期, 在溶液均相成核动力学研究领域具有很好的应用价值.

4 结 论

1) 采用自行研制的铝酸钠溶液电导在线跟踪仪, 实时检测均相铝酸钠溶液均相成核过程中溶液电导的变化规律, 自动记录、分析数据, 并能较为准确地确定成核反应诱导期.

2) 研究测得 323 K 下, 饱和度 $S>3.8$ 的均相铝酸钠溶液均相成核过程的固-液界面能 $\gamma=(40.6\pm 2.0)\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 临界成核粒径 $r_c=(1.1\pm 0.2)\text{ nm}$, 表现反应级

数 $n=4\pm 1$.

References

- Li, J.; Chen, Q. Y.; Yin, Z. L.; Zhang, P. M. *Prog. Chem.*, **2003**, **15**(3): 170 [李 洁, 陈启元, 尹周澜, 张平民. 化学进展, **2003**, **15**(3): 170]
- Ding, Z. W. *Industrial crystallization*. Beijing: Chemical Industry Press, 1985: 13-256 [丁渚维. 工业结晶. 北京: 化学工业出版社, 1985: 13-256]
- Li, J. Ph. D. Dissertation. Changsha: Central South University, 2002 [李 洁. 博士学位论文. 长沙: 中南大学, 2002]
- Zou, R. F.; Jiao, S. H.; Guo, J. M. *Nonferrous Metals(Series Smelt)*, **2004**, **3**: 46 [邹若飞, 焦淑红, 郭晋梅. 有色金属(冶炼部分), **2004**, **3**: 46]
- Li, J.; Prestidge, C. A.; Addai-Mensah, J. J. *Colloid Interface Sci.*, **2000**, **224**: 317
- Rossiter, D. S.; Fawell, P. D.; Ilievski, D.; Parkinson, G. M. *J. Cryst. Growth*, **1998**, **191**: 525
- Misra, C.; White, E. T. *J. Cryst. Growth*, **1971**, **8**: 53
- Mullin, J. W. *Crystallization*. 3rd ed. London: Butterworth-Heinemann Ltd., 1993
- Sohnel, O.; Mullin, J. W. *J. Cryst. Growth*, **1978**, **44**: 377
- Mersmann, A. *J. Cryst. Growth*, **1990**, **102**: 841
- Bennema, P.; Sohnel, O. *J. Cryst. Growth*, **1990**, **102**: 547
- van Straten, H. A.; de Bruyn, P. L. *J. Colloid Interface Sci.*, **1985**, **103**(2): 493
- Smith, R. W.; Hem, J. D. Geological Survey Water-Supply Paper, 1827-D.U.S. Washington, D. C: Department of the Interior, 1972
- Loh, P. I. W. Secondary nucleation of alumina trihydrate in a batch crystallizer. Perth: Curtin University of Technology, 1988
- Langa, J. M. *Light Metal*, **1985**: 197