

超声对硫酸钙结晶过程影响的研究

王光龙 张保林

(郑州大学化工学院 郑州 450002)

2002 年 8 月 9 日收到

摘要 研究了超声对硫酸钙结晶过程的影响。实验表明,与对比样相比,超声可以明显缩短成核时间,改变结晶量,影响结晶在不同方向的成长速度,使结晶的形状比例(长/宽)减小。粒度分布的定量测定和计算显示,超声使硫酸钙结晶粒度分布范围由 $200\mu\text{m}$ 缩小到 $100\mu\text{m}$,体积平均直径从 $69.95\mu\text{m}$ 降到 $26.59\mu\text{m}$;硫酸钙的成核速率提高 2.74 倍,但结晶成长速率减少到对比样的 40.9%。两者叠加的结果体现为结晶过程总速率的增加。

关键词 超声, 硫酸钙, 结晶

The effect of ultrasonic wave on calcium sulfate crystallization

WANG Guangllong ZHANG Baolin

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002)

Abstract The effect of ultrasonic wave on calcium sulfate crystallization is studied. Experimental results show that, comparing with the reference sample, nucleation time is noticeably decreased, the crystal quantity changed, the growth rate on different directions effected and the crystal length & width ratio reduced. The quantitative measure and calculation of granularity distribution indicated that, with ultrasonic wave, the sphere of granularity is reduced from $200\mu\text{m}$ to $100\mu\text{m}$ and the volume mean diameter of crystal from $69.95\mu\text{m}$ to $26.95\mu\text{m}$, the growth rate of crystal only 40.9% of that of the reference sample, but the nucleation rate 2.74 times higher. The total rate of the crystallization is increased as combining effect of the two rates change.

Key words Ultrasonic wave, Calcium sulfate, Crystallization

1 引言

超声波是一种波动形式,因此它可作为负载信息的载体和媒介;同时超声波又是一种能量形式,当其强度超过一定值时,可以通过它与传声媒质的相互作用(机械作用、热作用和空化作用),去影响、改变以至破坏后者的状态、

性质及结构。因此,超声技术在科学研究、生产和人类生活中得到广泛应用^[1]。

硫酸磷矿反应中硫酸钙的结晶是影响整个过程速度的关键因素之一^[2,3],对硫酸钙结晶过程的研究在磷肥生产有着非常重要的理论和现实意义。

超声可以影响结晶过程。丘泰球等研究

了超声对蔗糖溶液结晶成核过程的影响,结果表明,在超声作用下,结晶成核过程可以在低饱和度下实现,所得晶核较其他方法均匀、完整、光洁^[4];王维宁等将超声波引入 $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的结晶过程,发现可加速成核率,缩短诱导期,显著提高结晶产量,且频率越高,结晶时间越短^[5];赵之平通过对酸矿反应中超声传质机理的探索得出:超声的传递效应对硫酸钙晶体表面杂质层和气泡的清洗,使表面不断更新,加速晶体成长,并使晶体在表面各个方向上成长速率的不均匀性受到抑制^[6];胡爱军等总结出超声不仅可以刺激结晶成核,而且也可以提高结晶生长速率^[7];王光龙等研究了超声对过磷酸钙生产中酸矿反应的影响,发现超声可以明显加快过程速度,使结晶趋向均匀^[8]。

本文拟通过超声对硫酸钙(二水物)结晶习性和结晶动力学的影响研究,为工程上使用外场力加快和改善硫酸磷矿反应过程,提供理论基础。

2 实验研究

2.1 实验装置

实验采用根据文献[9]改进的MSMPR结晶器(图1),分半间歇和连续两种方式进行。

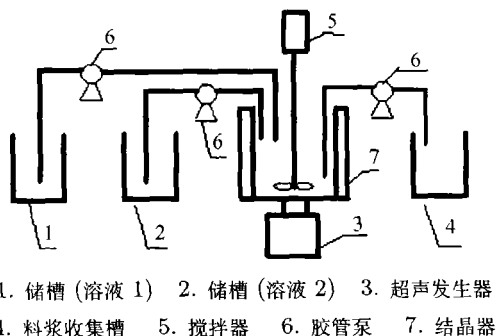


图1 实验装置示意图

2.2 实验方法

半间歇实验时,将按要求配置的磷酸二

氢钙溶液加入结晶器,温度由恒温水浴控制(60°C),再逐渐加入浓硫酸,同时观察起晶时间(溶液开始混浊)。物料加完后,经一段时间的养晶,然后过滤、洗涤、干燥和称重,并在显微镜下观察硫酸钙结晶状况。

连续实验时,两种物料(溶液1为磷酸二氢钙,溶液2为硫磷混酸)由胶管泵稳定加入,并不断取出反应后混合均匀的料浆,保持结晶器内液量稳定。经过一段时间(4~10倍的平均停留时间),通过测定悬浮液密度,确定结晶器内达到全混流状态,然后过滤、洗涤和干燥,显微镜观察硫酸钙结晶、测量和计算结晶平均尺寸及测定粒度分布。

超声的加入时间和方式对实验结果有很大的影响。经过预实验评比,对半间歇过程,采用从硫酸加入起持续使用超声8分钟后停止的方法;而对连续过程则以30分钟为一周期,每周期仅在开始时使用超声5分钟,直至过程结束。

3 实验结果及讨论

3.1 半间歇实验

(1) 超声对起晶时间的影响(图2)

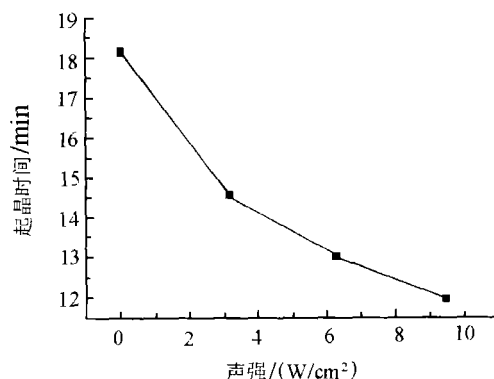


图2 超声对起晶时间影响

由图可见,超声的加入明显缩短起晶时间(成核时间),且随着声强的增加而缩短。对于

半间歇过程, 由于溶液的过饱和度是逐渐形成的, 所以使用不加超声时的起晶时间作为参照(对比样)。当声强为 $3.1\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 起晶时间缩短到对比样的 80%, 而声强 $9.4\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 仅为对比样的 $2/3$ 。理论上分析, 超声空化在极小空间和极短时间内产生的冲击波和射流, 可以促进接触成核, 使成核过程在较低饱和度下可以进行^[4,5,10], 本实验结果与此是一致的。

(2) 超声对结晶量的影响 (图 3)

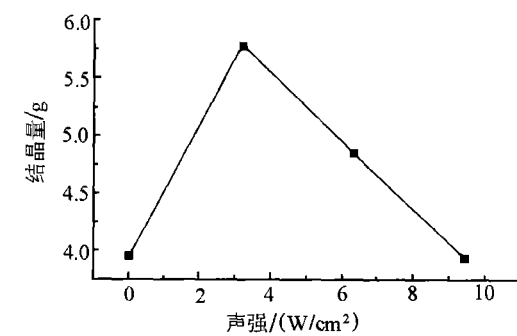


图 3 超声对结晶量的影响

超声促进成核, 也对结晶量产生影响。但实验显示, 结晶量并不随声强单调变化。在声强为 $3.1\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 结晶量增加最显著(以不加超声的对比样结晶量为 100%, 增加到 146%), 此后随声强增加, 结晶量反而减少。根据文献[11], 在行波场中引发一般声化学反应的声强阈值为 $0.7\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而通常声强超过 $3\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以后, 声化学产额的增加变得不显著。由于硫酸钙的生成同时包含反应和结晶两种过程, 两者对过程条件的要求并不相同, 甚至存在矛盾^[2], 因而超声对反应和结晶的共同作用导致了结晶量变化存在极值的结果。

(3) 超声对晶习的影响

日本安藤淳平^[12]的研究表明, 二水硫酸钙晶体 a、b、c 三个轴向中, 由于 c 向具有特殊的活性, 结晶在 c 向迅速长大形成细长形状。图 4 和图 5 为不加超声的对比样和使用超声的实验样的显微镜照片。由图可见, 超声空化对结晶的冲击和破碎作用, 表现为结晶在各个方

向上成长速率的改变, 结晶的长宽比例减小, 趋向均匀。超声对结晶过程的均匀化作用, 在铸造合金中已被证明和应用^[13]。

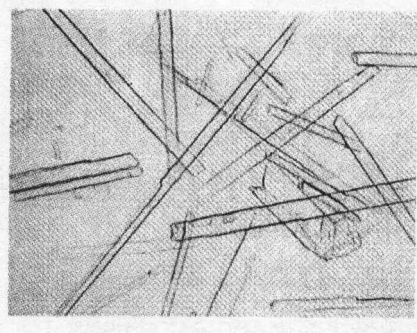


图 4 硫酸钙结晶(无超声, 放大 100 倍)

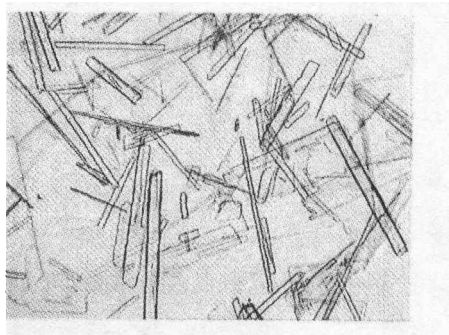


图 5 硫酸钙结晶(加超声 $3.1\text{w}/\text{cm}^2$)

3.2 连续实验

连续实验分两组四个, 两组加料速率不同, 因而停留时间不同。每组包括不加超声的对比样和使用超声的实验样(声强 $3.1\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)。实验结果见表 1。

(1) 连续使用 MSMPR 结晶器时, 按理论计算, 溶液达到实验温度下的饱和所需时间应至少等于物料在结晶器内的平均停留时间。由表可见, 不加超声的实验起晶时间均大于平均停留时间, 而加入超声的实验起晶时间明显缩短, 且等于平均停留时间, 这与半间歇实验中超声可使成核过程在比不加超声低的饱和度下进行的结果是一致的。

(2) 在相同时间内, 加入超声的悬浮液密

表 1 连续实验结果表

		平均停留时间	稳定时间	起晶时间	悬浮液密度	结晶平均尺寸	晶体形状
		min	min	min	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	长 * 宽 10^{-4}m	比例 (长 / 宽)
第 1 组	对比样 1	30	180	40	0.181	$4.80 * 0.15$	32.00
	实验样 1	30	180	30	0.202	$3.93 * 0.14$	28.07
第 2 组	对比样 2	60	210	90	0.192	$5.47 * 0.33$	16.56
	实验样 2	60	210	60	0.199	$2.60 * 0.24$	10.83

度对比样有所增高,表现出结晶量的增加。

(3) 超声的加入使结晶在长度和宽度上都对比样缩小,但形状比例也随之缩小,说明超声在长度方面(C轴)作用更加明显。

(4) 粒度分布测定

使用激光粒度仪(OMEC LS-POP III)分别对对比样 1 和实验样 1 进行了测定,其微分粒度分布如图 6。

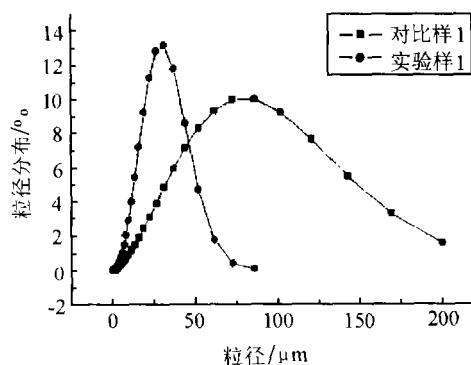


图 6 微分粒度分布图

由图可见,超声使粒度分布范围缩小了 50%(由 $200\mu\text{m}$ 减小到 $100\mu\text{m}$),分布中心也从 $80\mu\text{m}$ (9.5%) 降到 $31\mu\text{m}$ (13.14%)。计算体积平均直径(式 1)分别为 $69.95\mu\text{m}$ 和 $26.59\mu\text{m}$ 。与间歇实验结果相对应,结合长宽比,定量说明超声影响结晶不同方向成长速度的作用。

$$L = \sum_i L_i V_i \quad (1)$$

式中: L 为颗粒平均直径(μm), L_i 是第 i 个粒度区间颗粒平均直径(μm),而 V_i 为处于第 i 个粒度区间的晶体体积分数。

(5) 成核速率和结晶成长速率计算

MSMPR 结晶器达到稳定后,为全混流,器内任何位置上粒度分布和组成都是一致的,且等于排出液中的粒度分布和组成。由于进料中不含晶体,并假定其符合 McCabe 的 ΔL 定律,则稳态的粒数平衡方程为^[9,14]:

$$\ln n_i = \ln n^0 - L_i/G\tau \quad (2)$$

粒度密度由下式计算:

$$n_i = (V_i \cdot M_i \cdot 10^{10}) / (K_v \cdot \rho_c \cdot L_i^3 \cdot \Delta L_i) \quad (3)$$

成核速率 B_0 为:

$$B_0 = n^0 \cdot G \quad (4)$$

式中: n_i 是处于第 i 个粒度区间的粒度密度(μm^{-1}); n^0 是晶核粒度密度(μm^{-1}); G 表示结晶成长速率($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$); τ 为物料在结晶器内的平均停留时间(min); M_i 为结晶器内悬浮液密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); K_v 是表示晶体与球形差异程度的形状系数; ρ_c 为硫酸钙密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); ΔL_i 是 L_{i+1} 与 L_i 的差(μm)。

激光粒度测定给出 L_i , ΔL_i 及体积分率,结合实验中测定的 M_i , K_v 和硫酸钙密度 ρ_c ,根据式(3)计算出粒度密度 n_i ,再由式(2)和(4)求出成核速率 B_0 和结晶成长速率 G (表 2)。

表 2 成核速率和结晶成长速率

	$n^0 (\mu\text{m}^{-1})$	$G (\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1})$	$B_0 (\text{min}^{-1})$
对比样 1	29673	0.491	14560
实验样 1	198789	0.201	39965

定量计算表明超声显著增加硫酸钙的成核速率(提高 2.74 倍),但却使结晶成长速率减少

(下转第 10 页)

冲对声脉冲信号的直接干扰,这时对声脉冲发生器的屏蔽就显得很重要,(c)和(d)的声传播媒质结构就是主要出于这方面的考虑。

4 结论

当一阶跃电压作用在 PVDF 压电薄膜上时,将激发一系列的单极性超声短脉冲,而影响声脉冲参数的有多方面的因素,如电脉冲下降沿的宽度,背衬的材料,声传播媒质的形状,压电薄膜等都将对声脉冲波形产生影响。本文所介绍的可产生脉宽大约为 50ns 的单极性声脉冲器,有单极性,灵敏度高,波形重复性稳定性好,信噪比高等特点,可广泛用于声无损

检测装置,例如超声医学诊断,建筑工程鉴定、军事领域和信息通讯业中材料和设备性能质量的鉴定等。

参 考 文 献

- 1 Li J, Zhang Y, Qin X et al. Greece: Proc. 10th International Symposium on Electrets, 1999, 281-299.
- 2 Alquié C, Lewiner J, Dreyfus G. *J. Phys. Lett.*, 1983, 44(4): 171-178.
- 3 Monma H, Yoshida Y, Imano K et al. *Japan J. Appl. Phys.*, 2000, 39(5): 3139-3143.
- 4 Holé S, Lewiner J. *J. Acoustic. Soc. Am.*, 1998, 104(5): 2790-2797.
- 5 应崇福著. 超声学, 第一版. 北京: 科学出版社, 1990. 140-142.

(上接第 24 页)

到对比样的 40.9%,两者叠加的结果仍体现为结晶过程总速率的增加。

4 结论

(1) 超声可使硫酸钙结晶在相对低的饱和度进行,从而缩短成核时间,其作用与超声强度成正比。

(2) 在相同的结晶条件下,超声改变硫酸钙结晶量,但并不单调增加。对应于实验条件下的适宜声强范围为 $3\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右。

(3) 超声影响结晶在不同方向上的成长速度,使硫酸钙结晶长宽比例缩小。

(4) 超声使硫酸钙结晶粒度分布范围由 $200\mu\text{m}$ 缩小到 $100\mu\text{m}$,分布中心从 $80\mu\text{m}$ 降到 $31\mu\text{m}$ 。计算体积平均直径由 $69.95\mu\text{m}$ 减小到 $26.59\mu\text{m}$ 。

(5) 超声显著增加硫酸钙的成核速率(提高 2.74 倍),但却使结晶成长速率减少到对比样的 40.9%,两者叠加的结果仍体现为结晶过程总速

率的增加。

参 考 文 献

- 1 冯若,李化茂. 声化学及其应用. 合肥: 安徽科学出版社, 1992. 27-63.
- 2 吴佩芝. 湿法磷酸. 北京: 化学工业出版社, 1986. 68-81.
- 3 江善襄. 磷酸、磷肥和复合肥料. 北京: 化学工业出版社, 1999. 178-208.
- 4 邱泰球. 华南理工大学学报(自然科学版), 1990, (18): 2234-2243.
- 5 王维宁, 吕秉玲. 无机盐工业, 1990, 22(3): 22-23.
- 6 赵之平, 陈澄华, 王能勤. 化肥工业, 1997, 24(6): 18-20.
- 7 胡爱军, 丘泰球, 闫杰等. 应用声学, 2002, 21(4): 44-48.
- 8 王光龙, 侯翠红, 张保林. 化工矿物与加工, 2002, 31(6): 8-10.
- 9 李军, 王建华, 钟本和等. 成都科技大学学报, 1996, 90(2): 53-58.
- 10 赵茜, 于淑娟, 高大维. 华南理工大学学报(自然科学版), 1996, 24(10): 7-11.
- 11 刘岩, 丁锁根, 义树生. 化学工程, 1999, 27(4): 17-19.
- 12 安藤淳平. 化学肥料の研究(日), 增补修订版. 东京都: 日新出版株式会社, 1976(昭和 51 年), 150-155.
- 13 赵中兴. 热加工工艺, 1999, (5): 10-11.
- 14 丁绪怀, 谈道. 工业结晶. 北京: 化学工业出版社, 1985. 74-136.