

文章编号:1000-582X(2004)11-008-03

用超声波技术制备高纯 SrCO₃*

贾上远,刘相果,彭晓东,魏群义

(重庆大学机械工程学院,重庆 400030)

摘要:以工业 SrCO₃、HCl、H₂SO₄、Na(OH)为主要原料,利用结晶分离法获得高纯 Sr(OH)₂,进而在超声作用下用 NH₄HCO₃ 为碳酸化原料制备出高纯 SrCO₃,并研究反应温度和反应浓度对碳酸化过程的影响。结果表明:使用结晶分离法可获得纯度为 99.78% 的 Sr(OH)₂ 晶体;在超声波空化作用下,制备的高纯 SrCO₃ 粒径小且分布均匀;低反应温度和低反应浓度可增强超声波空化效应,进而改善高纯 SrCO₃ 的理化特性。

关键词:高纯 SrCO₃;理化特性;超声波;结晶分离法

中图分类号:TQ132.3

文献标识码:A

SrCO₃ 广泛用于生产显象管、显示器、工业监视器、电子元器件等,特别是用于现代电子行业的 SrCO₃,对其纯度和理化特性要求很高,但我国对高纯 SrCO₃ 的研究开发起步晚,深加工技术较落后。

高纯 SrCO₃ 的生产方法有以下几种^[1-3]:

1) SrCl₂ 法采用传统的工艺路线,以工业 SrCO₃ 为原料,用工业 HCl 溶解,加 K₂Cr₂O₇ 除 Ba 和 Fe, CH₂O 还原除 Cr, 加草酸铵调 pH 值除 Ca、Mg, 然后用 (NH₄)₂CO₃ 或氨水加 CO₂ 碳酸化得到高纯 SrCO₃;或者再将除去 Fe 的 SrCl₂ 溶液通过两次重结晶精制,然后碳酸化得到高纯 SrCO₃。

2) Sr(OH)₂ 法则通过在 SrCl₂ 或 Cr(NO₃)₂ 溶液中加入 NaOH 析出粗 Sr(OH)₂, 煅烧菱锶矿,然后用水浸取得 Sr(OH)₂。将 Sr(OH)₂ 经过两次重结晶精制后用 CO₂ 碳酸化得到高纯 SrCO₃。

3) Sr(NO₃)₂ 法先将工业 SrCO₃ 与 HNO₃ 反应制备 Sr(NO₃)₂ 溶液,经除 Ba²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Pb²⁺ 等杂质离子后,与 NH₄HCO₃ 反应制备高纯 SrCO₃。

采用混酸溶解预除 Ba²⁺, 利用重结晶工艺提纯 Sr(OH)₂, 最后在超声波清洗槽中用 NH₄HCO₃ 与纯 Sr(OH)₂ 溶液(浆料)反应制得高纯 SrCO₃。作者旨在研究超声波技术对高纯 SrCO₃ 理化特性的影响。

1 实验部分

1.1 实验用主要原材料、设备

主要原料:工业 SrCO₃、NH₄HCO₃ (分析纯)、NaOH (分析纯)、H₂SO₄ (分析纯)、HCl (分析纯)、去离子水等。

主要设备:SG-28-600型超声波清洗机、KYKY1000B型电子扫描显微镜(SEM)、DMax/1200型X射线衍射仪(XRD)。

1.2 实验过程

实验的工艺流程图如图1所示。

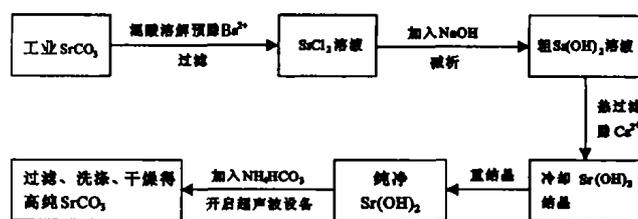
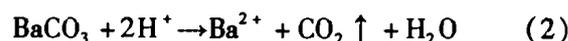
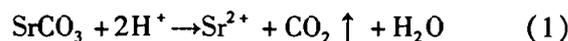


图1 高纯 SrCO₃ 制备工艺流程图

先用混酸(HCl 和 H₂SO₄, H₂SO₄ 是其 Ba²⁺ 理论量的 120%) 溶解工业 SrCO₃, 使之配成不同浓度的 SrCl₂ 溶液。发生主要反应如下^[4]:



* 收稿日期:2004-06-10

基金项目:863 计划项目(NO.2003AA32X050)

作者简介:贾上远(1979-),男,贵州遵义人,重庆大学硕士研究生,主要从事材料加工程方面的研究。

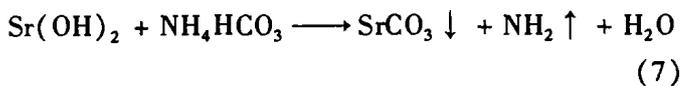
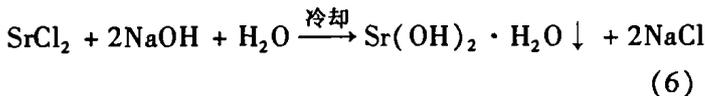


在工业 SrCO₃ 中主要杂质有 Ca²⁺、Ba²⁺ 等,而且钡、锶、钙理化性质相近,所以比较难除^[5]。但从 BaSO₄、SrSO₄、CaSO₄ 的溶度积表(见表 1)可以看出:BaSO₄ 的溶度积比 SrSO₄、CaSO₄ 分别小了 3、4 个数量级,所以加入少量 H₂SO₄ 可以预除 Ba²⁺。

表 1 BaSO₄、SrSO₄、CaSO₄ 的溶度积

物质	溶度积 K _{sp}
BaSO ₄	1.1 × 10 ⁻¹⁰
SrSO ₄	3.2 × 10 ⁻⁷
CaSO ₄	9.1 × 10 ⁻⁶

然后将 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液(为理论量的 105%)加入到 SrCl₂ 溶液中,并开动搅拌器。再调节溶液的 pH 值,加热混合溶液至沸腾,保温 30 min 后冷却至室温,则 Sr(OH)₂ 呈晶体状结晶析出(见式 6),经洗涤后过滤即可除去大量本身含量很少的 Fe、Al^[6];再用离子水溶解加热至 100℃ 趁热过滤后冷却结晶,即可获得高纯 Sr(OH)₂ 晶体,最后将上述制得的 Sr(OH)₂ 晶体直接碳酸化制得高纯 SrCO₃ 或加热至 90℃ 碳酸化。碳酸化所用原料是 NH₄HCO₂^[7-9](0.5 mol/L,加入速度 10 ml/min),反应见式 7。反应制得的高纯 SrCO₃ 经过洗涤过滤后在 120℃ 烘干。



2 结果分析

从表 2 中可以看出:Ca(OH)₂ 在高温下的溶解度很小,热过滤可以除去大量的 Ca²⁺;另外,Sr(OH)₂·8H₂O 和 Ba(OH)₂·8H₂O 在水中的溶解度都随着温度的升高而增大,但是 Ba(OH)₂·8H₂O 的溶解度对温度更敏感,溶解度随温度的升高增大更快,而 Sr(OH)₂·8H₂O 的增大趋势较平缓,所以当 Sr(OH)₂·8H₂O 和 Ba(OH)₂·8H₂O 从高温冷却时,由于 Ba(OH)₂·8H₂O 含量较少,因此在水溶液中以离子态存在,先结晶的是 Sr(OH)₂·8H₂O。利用这种溶解度的差异性再次把冷却结晶后的 Sr(OH)₂·8H₂O 过滤后再用纯水加热溶解,然后冷却结晶,过滤后即可得到纯度为 99.78% 的 Sr(OH)₂·8H₂O 晶体(实验室采用了两种冷却方式:搅拌冷却 Sr(OH)₂ 呈粉末状,空气中自然冷却 Sr(OH)₂ 呈层状)。120℃ 烘干 1 h 后制得 Sr(OH)₂,Sr(OH)₂ 的 XRD 衍射图如图 2 所示。图 2

中 SrCO₃ 是由于在烘干过程中,Sr(OH)₂ 与空气中有 CO₂,少量反应而引起的,另外,XRD 试样制备时加入了少量水,因此,Sr(OH)₂ 中有结晶水。

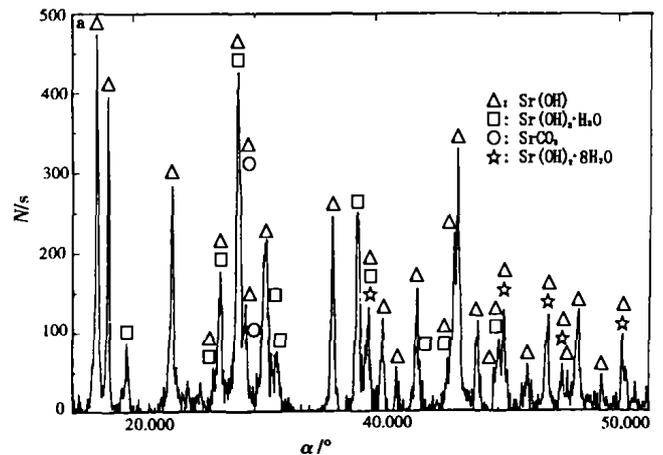


图 2 Sr(OH)₂ 的 XRD 衍射图

表 2 Sr(OH)₂·8H₂O、Ba(OH)₂·8H₂O、Ca(OH)₂ 在 100g 水中溶解度

温度/℃	Sr(OH) ₂ ·8H ₂ O	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	Ca(OH) ₂
10	0.48	2.48	0.176
20	0.69	3.89	0.165
30	1.09	5.59	0.153
40	1.81	8.22	0.141
60	3.13	20.94	0.116
70	4.53	35.60	0.106
80	7.03	101.4	0.094
90	13.6		0.035
100	24.2		0.019

获得的高纯 SrCO₃ 的电镜扫描照片见图 3。从图 3 看出,SrCO₃ 晶体颗粒有呈针状的趋势,且分散性较好,整体颗粒大小分布范围较窄。这与超声波的空化效应、分散作用、反应温度、浓度等因素直接相关。

超声波在液体中传播时,使液体介质不断受到压缩和拉伸,而液体耐压不耐拉,液体如果受不住这种拉力,就会断裂而形成短暂的近似真空的空洞,尤其在含有杂质和气泡的地方更容易形成,这种空洞在受压时发生崩溃^[10]。崩溃时其内部瞬时压力可达几万个大气压,同时产生局部高温和放电现象,这就是超声波的空化效应。除空化作用外,由于超声波频率高、波长短,所以具有方向性好、功率大、穿透力强等特点,另外由于高能量超声波的机械震动作用,会使产生的沉淀破碎并分散^[11]。所以当加入 NH₄HCO₃ 与 Sr(OH)₂ 反应生成 SrCO₃,随着 SrCO₃ 晶体逐渐长大,在重力的作用下 SrCO₃ 晶体下沉,这种大的晶体接近超声波时由于空化作用振碎再次上升,这样就形成大量的结晶碎片,这些碎片又可以成核结晶。所以在整个反应过程中,由于超声波的空化分散作用,使得形成的 SrCO₃ 晶

粒径比较小、分散性比较好且粒径分布范围较窄。

Sr^{2+} 浓度对 SrCO_3 颗粒的微观结构有很大的影响见图 3。由于 Sr^{2+} 浓度增大,导致液体的粘滞系数(η)和表面张力系数(α)增大,由粘滞系数与空化作用经验公式^[12]:

$$PB = 0.8 \log \eta + 5 \quad (8)$$

在液体中形成空腔式充气空腔时,声波需克服液体分子引力,因此当液体粘滞性大时空化较难发生。另外有关的理论和研究已给出了计算泡内在发生崩溃瞬间的最高温度(T_{\max})和最大压力(P_{\max}):

$$T_{\max} = T_{\min} \left[\frac{P_m(\gamma - 1)}{P_v} \right] \quad (9)$$

$$P_{\max} = P_v \left[\frac{P_m(\gamma - 1)}{P_v} \right]^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (10)$$

式中, T_{\min} ——液体的环境温度;

P_m ——泡外作用与气泡的总压力;

P_v ——空化泡内的蒸气压;

γ ——蒸气的比热比。

当 Sr^{2+} 浓度增大时,液体的表面张力系数增大,意味着空化泡收缩力增大,空化阈值(液体产生空化的最低声强或声压幅值)增大,空化泡崩溃开始时泡内的总压力 P_m 增大。所以空化效应也较难发生。因此从图 3 中可以看出:浓度增大时, SrCO_3 晶体颗粒较大,而且分散性不好,分布范围亦相对较宽。

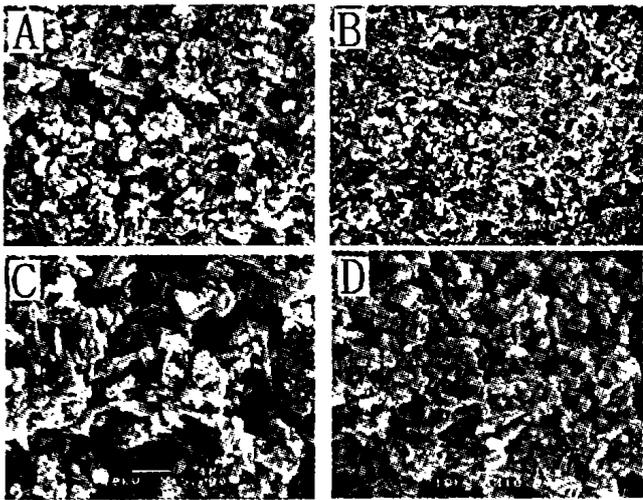


图 3 SrCO_3 的电镜扫描照片(A:悬浊液 $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 反应温度 25°C; B:悬浊液 $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 反应温度 25°C; C:1 mol/L Sr^{2+} , 反应温度 90°C; D:0.25 mol/L Sr^{2+} , 反应温度 90°C)

温度对超声空化的强度和动力学过程亦有非常重要的影响,即造成超声降解的速率和程度的变化。一般来讲,随着温度的升高,蒸气压增大,表面张力系数 α 及粘滞系数 η 则下降。但是,由于温度的升高,蒸气压上升,又会导致空化强度或空化效应下降,另一方面,温度升高使空化声压降低,进而使 T_{\max} 和 P_{\max} 降

低。一般声化学效率随温度的升高呈指数下降,因此声化学过程在低温下进行较为有利,因此,随着温度升高, SrCO_3 晶体颗粒变大,且易发生聚集现象,颗粒大小分布亦变宽。

3 结论

1) 利用结晶分离法提纯工艺,可获得纯度为 99.78% 的 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 晶体,进而制备纯高纯 SrCO_3 。

2) 在超声波空化作用下,获得的高纯 SrCO_3 具有良好的理化特性,即颗粒小、粒径分布范围窄。

3) 低反应温度和低反应浓度均可增强超声波空化效应,从而改善高纯 SrCO_3 的理化特性。

参考文献:

- [1] 徐旺生,何秉忠,徐莹,等.由天青石制高纯 SrCO_3 新工艺研究[J].化工矿物与加工,2002,23(5):4-7.
- [2] ARVANITIDIS I, SICHEN DU, SEETHARAMAN S. Study of the thermal decomposition of BaCO_3 and SrCO_3 [J]. Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), 1996, 6(7): 1191-1199.
- [3] 蔡万玲.天青石矿制取高纯度 SrCO_3 的研究[J].新疆石油学院学报,1999,13(2):53-55.
- [4] ARVANITIDIS I, SICHEN DU, SOHN HY, etc. Intrinsic thermal decomposition kinetics of SrCO_3 by a nonisothermal technique[J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 1997, 28, (6): 1063-1068.
- [5] 徐旺生,何秉忠,徐莹,等.由天青石制高纯 SrCO_3 新工艺研究[J].化工矿物与加工,2002,12,(5):4-7.
- [6] SONAWANE RS, KALE BB, APTE SK, et al. Effect of a catalyst on the kinetics of reduction of celestite (SrSO_4) by active charcoal[J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2000, 3(11): 35-41.
- [7] 梁开玉,赵静波,杨文清.碳还原法制高纯度 SrCO_3 的生产工艺研究[J].渝州大学学报,2001,18(4):6-12.
- [8] YANG Bao-gang, YU Pei-zhi, LI bing, et al. Preparation of Al-Sr master alloy in aluminum electrolysis cell [J]. Rare Metals, 2000, 19(3): 192-196.
- [9] MARTINEZ L., A. Uribe S.. Interfacial properties of celestite and strontianite in aqueous solutions[J]. Minerals Engineering, 1995, 8(9): 1 009-1 022.
- [10] 梁新义,秦永宁,齐晓周,等.超声共沉淀法制备 LaCoO_3 纳米微晶的研究[J].化学物理学报,1998, 11(4):5-9.
- [11] 周正干,王春生,张波,等.超声波振动加工中的自动调谐技术研究[J].制造业自动化,2000,22(4):18-23.
- [12] 韩华颖,刘毅慧,杨凤林,等.超声波与其他技术联用在水污染控制中的研究现状[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(5):2-6.

Propulsion and Power, 2002, 18(3):718-720.

Application of Sound Intensity Technique to Measure the Noise of Electromotor

CHENG Fa-bin, TANG Bao-ping, ZHAO Ling

(Test Center, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: This paper has explained the characteristics, virtue of sound intensity measurement and the principle. And compare with traditional sound pressure measurement. The principle and composing of virtual sound intensity measurement system based on two-channel FFT analysis are researched. The sound power of large turbogenerator in operating site is determined by means of sound intensity measurement and sound pressure measurement. It is demonstrated that the method of sound intensity measurement of engine is practicable and the measuring data are valid and the method conquers the problems of traditional method of sound pressure measurement which is apt to environment influence and sound power measurement need to especially acoustic environment. It is proved that the sound intensity method is especially suited to determine high accurately the sound Power level of the electrical machines operating in situated conditions especially in case of acoustically worst environments or on load and the method is so superiority in noise measurement.

Key words: sound intensity; sound power; electromotor; noise measurement

(编辑 成孝义)

(上接第10页)

High Purity Strontium Carbonate Prepared by Ultrasonic Technology

JIA Shang-yuan, LIU Xiang-guo, PENG Xiao-dong, WEI Qun-yi

(College of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The new technology to produce high purity SrCO_3 by with industry carbonate, hydrochloric acid, vitriol, sodium hydroxide as raw materials is investigated. The $\text{Sr}(\text{OH})_2$ is mainly purified by crystallization separating method. The authors Use ammonium bicarbonate in the reaction of carbonation, the high purity SrCO_3 is produced under the ultrasonic action. The solution concentration of $\text{Sr}(\text{OH})_2$ and reaction temperature have important effects on the reaction of carbonation. The results show that the purification of $\text{Sr}(\text{OH})_2$ is 99.78%; The particles of the high purity SrCO_3 distribute equably and the average particle size is small. The light concentration and the low temperature can enhance the ultrasonic cavitating reaction, and then the physical and chemical characteristics of it is improved.

Key words: high purity strontium carbonate; physical and chemical characteristics; ultrasonic; crystallization separating method

(编辑 成孝义)