



## 活性晶种的性质及其强化铝酸钠溶液 晶种分解的机理分析

李小斌, 叶普洪, 齐天贵, 刘桂华, 周秋生, 彭志宏

(中南大学 冶金与环境学院 长沙 410083)

**摘要:** 活性晶种可以强化铝酸钠溶液晶种分解并显著提高种分分解率。通过碳酸氢钠诱导铝酸钠溶液快速分解制备活性晶种, 研究其性质及对种分过程的影响规律, 探讨活性晶种强化种分过程的机理。结果表明: 碳酸氢钠诱导铝酸钠溶液快速分解制备的活性晶种主要是拜耳石型氢氧化铝, 其粒度细、比表面积大、表面能高且表面溶剂化趋势较强, 具有很强的促进铝酸钠溶液分解的能力, 在晶种添加量仅为 1 g/L 的条件下, 铝酸钠溶液种分分解率可达 65% 以上。晶种强化铝酸钠溶液种分的能力除了随晶种表面积的增大而增强外, 还随晶种表面溶剂化趋势的增强和晶种表面 Zeta 电位的升高而增强。在晶种分解初期, 活性晶种诱导铝酸钠溶液中其他铝酸根阴离子向  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  转变, 其诱导溶液结构变化的能力随晶种表面积的增大和晶种表面溶剂化趋势的增强而增强。活性晶种特殊的表面性质和晶种诱导铝酸根离子向有利于种分的铝酸根离子形态转变的能力共同决定活性晶种强化铝酸钠溶液种分过程的活性。

**关键词:** 铝酸钠溶液; 晶种分解; 表面性质; 机理

文章编号: 1004-0609(2019)-07-1474-12

中图分类号: TF821

文献标志码: A

铝酸钠溶液分解过程是影响氧化铝生产效率和产品质量的重要环节, 而晶种分解作为拜耳法生产氧化铝的关键工序一直存在晶种量大、分解率和产出率低、分解时间长等问题。为解决这些问题, 国内外研究者对铝酸钠溶液物理化学性质<sup>[1-2]</sup>、离子结构<sup>[3-5]</sup>和固-液界面性质<sup>[6-7]</sup>等开展了广泛的研究, 提出了通过优化晶种分解条件<sup>[8]</sup>、添加活性晶种<sup>[9]</sup>、使用添加剂<sup>[10]</sup>等强化铝酸钠溶液分解的方法。目前, 通过优化晶种分解条件和使用添加剂提高分解率的效果已十分有限, 但部分活性晶种可使分解率大幅提高至 70% 以上的, 受到研究者的广泛关注<sup>[9]</sup>。

活性晶种是相对于工业循环晶种而言的, 目前对于活性晶种并没有统一的定义, 往往通过其提高种分分解速率和分解率的能力来进行评价。已报道的活性晶种的制备方法主要有热活化法、机械活化法、铝盐溶液分解法等。ANJIER 等<sup>[11]</sup>利用煅烧热活化过的氢氧化铝作为活性晶种, 上官正<sup>[12]</sup>、尹建国等<sup>[13-14]</sup>利用机械活化法制备活性晶种, 尹周澜等<sup>[10, 15]</sup>用热水洗涤工业氢氧化铝作为活性晶种, 谢雁丽等<sup>[16]</sup>用稀酸洗涤工业晶种制备活性晶种。这些方法获得的活性晶种一

般可使铝酸钠溶液的种分分解率提高约 2%~4%, 且大多随种分的进行晶种会快速失去活性, 未能得到工业应用。LEE 等<sup>[17]</sup>利用硫酸铝溶液诱发铝酸钠溶液分解制备超细的活性晶种, 利用该晶种可从铝酸钠溶液中制备出高质量的超细氢氧化铝粉, 同时获得 55% 以上的分解率。LIU 等<sup>[9]</sup>、田侣<sup>[18]</sup>采用碳酸氢钠诱导铝酸钠溶液分解制备了高活性晶种, 分别在晶种系数为 0.07 和 0.015 的条件下, 铝酸钠溶液的种分分解率可分别达 65% 以上。这些利用诱发铝酸钠溶液分解制得的活性晶种, 在极低的晶种系数条件下即可获得很高的种分分解率, 为解决种分过程晶种量大、产出率低等问题提供了可能。然而, 目前对于这些活性晶种强化铝酸钠溶液分解的机理并不十分明晰。

对于活性晶种强化铝酸钠溶液晶种分解过程的机理, 一般认为是活性晶种的比表面积比较大或晶种表面的活性点多, 从而强化了溶液与晶种之间的传质。尹建国等<sup>[14]</sup>认为通过机械活化的晶种, 粒度变小、比表面积变大, 从而使晶种与铝酸钠溶液之间的固-液界面增加; 此外, 机械活化晶种表面有大量断裂面, 晶体缺陷增加, 晶种活性增加, 从而强化了铝酸钠溶

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51604309); 国家科技支撑计划项目(2015BAB04B01)

收稿日期: 2018-12-07; 修订日期: 2019-03-11

通信作者: 齐天贵, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830453; E-mail: qitiangui@csu.edu.cn

液的分解和附聚。但 ZENG 等<sup>[10]</sup>在研究活性晶种对种分过程影响时认为, 活化晶种强化种分过程并不是由晶种表面积变化和晶种表面缺陷增加引起的。谢雁丽等<sup>[19]</sup>和 WATLING<sup>[20]</sup>认为晶种表面存在活性位点, 而活性位点的性质和数量影响种分的分解率。BOJIOXOB<sup>[21]</sup>提出氢氧化铝晶种表面存在酸碱中心, 而酸碱中心的浓度和强度决定了晶种的表面性质。虽然晶种表面活性点位和酸碱性中心点理论可以解释晶种强化铝酸钠溶液分解的部分现象, 但铝酸钠溶液的种分过程是晶种和溶液共同作用的结果。对于晶种强化种分的机理, 除需要关注晶种本身的性质外, 晶种对铝酸钠溶液结构和性质的影响也需要格外关注。本文作者曾对种分过程中铝酸钠溶液结构以及晶种表面附液层离子结构和组成进行过系统的研究<sup>[22]</sup>, 认为晶种能够诱导铝酸钠溶液结构的变化进而影响种分过程。然而, 目前对于晶种性质与其诱导铝酸钠溶液结构变化之间的关系, 以及晶种性质与溶液结构变化对种分过程影响的协同关系仍缺乏系统的研究。

本文将通过对碳酸氢钠诱发铝酸钠溶液分解制得的活性晶种进行系统的表征、对比采用活性晶种和普通工业晶种进行种分时的差异、比较分解过程不同晶种性质对溶液离子结构变化的影响规律等, 探讨活性晶种强化铝酸钠溶液分解过程的机理, 为开发高效的铝酸钠溶液种分新方法以克服现有种分过程存在的问题提供依据。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验用铝酸钠溶液由工业氢氧化铝溶解于热氢氧化钠溶液中制得: 按照预定的苛性分子比, 将一定量的工业氢氧化铝粉添加到煮沸的氢氧化钠溶液中, 搅拌溶解至溶液澄清, 溶液用定性滤纸抽滤, 得到成分为苛性碱浓度  $\text{Na}_2\text{O}_k$  为 270 g/L、苛性分子比  $\alpha_k$  (溶液中苛性碱  $\text{Na}_2\text{O}_k$  与氧化铝  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比) 为 1.44 的高浓度铝酸钠溶液。实验前, 取一定量的上述铝酸钠溶液在加热条件下用蒸馏水稀释至预定浓度, 用定量滤纸抽滤后得到实验用铝酸钠溶液。实验用碳酸氢钠为分析纯试剂。

### 1.2 种分实验

种分实验在自制种分实验槽中进行, 种分反应在体积为 1.5 L 的不锈钢搅拌反应罐中进行, 反应罐置于种分槽的水浴中保温, 反应罐温度采用程序控温

(TCE II 智能温度控制仪), 控温精度为  $\pm 0.1$  °C。种分实验过程为: 将种分实验槽水浴升温到 65 °C, 然后往反应罐中加入 1.0 L 已经预热到 65 °C 的铝酸钠溶液 ( $\text{Na}_2\text{O}_k$  160.0 g/L、 $\alpha_k=1.44$ ) 及预热到 65 °C 的晶种, 密封反应罐后开启搅拌进行种分实验, 搅拌速率控制为 150 r/min。种分实验过程采用降温分解制度, 即 0~15 h 内从 60 °C 匀速降温至 45 °C, 在 45 °C 下恒温分解 15~45 h。实验过程中, 按照预定的取样间隔, 从种分反应罐取样口吸取种分浆液, 离心分离后取上清液分析溶液中  $\text{Na}_2\text{O}_k$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 并计算分解率。

### 1.3 分析方法

种分过程中, 铝酸钠溶液  $\text{Na}_2\text{O}_k$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度用容量法测量<sup>[23]</sup>, 由此计算出铝酸钠溶液的苛性分子比  $\alpha_k$ , 种分分解率  $\eta$  由式(1)计算<sup>[24]</sup>:

$$\eta = (1 - \alpha_{k,0} / \alpha_{k,t}) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\alpha_{k,t}$  和  $\alpha_{k,0}$  分别为种分  $t$  时刻和 0 时刻的铝酸钠溶液的苛性分子比。

晶种的物相组成用 Rigaku-TTRIII 型 X 射线衍射仪(日本理学(Rigaku)株式会社生产)分析, Cu  $K_\alpha$  射线 ( $\lambda=1.54056$  Å), 扫描步长 0.01 (°)/步。晶种的粒度用 Mastersizer 2000 激光粒度仪(英国马尔文(Malvern)仪器有限公司生产)分析, 分析过程用纯水作为分散介质。晶种的形貌用 JSM-6360 LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社(JEOL)生产)分析, 加速电压 20 kV。晶种的比表面积用 Quantachrome Monosorb BET 型比表面积分析仪(美国康塔(Quantachrome)仪器公司生产)分析。晶种表面 Zeta 电位用 Zetasizer Nano ZS90 型电位仪(英国马尔文(Malvern)仪器有限公司生产)分析。晶种的接触角采用 CL200B 型接触角仪(上海梭伦信息科技有限公司生产)测定, 测定过程采用悬滴法分别测定丙三醇和二碘甲烷与晶种表面的接触角, 接触角值采用 5 次测量结果的平均值, 然后采用 Owens 二液法<sup>[25]</sup>计算晶种的表面能和表面溶剂化趋势。

铝酸钠溶液的红外光谱采用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司生产)分析。红外光谱分析采用 KBr 压片法, 分析步骤按照文献[22]中确定的方法进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶种的制备与表征

#### 2.1.1 晶种的制备

在前期研究的基础上, 本文采用碳酸氢钠诱发铝

酸钠溶液分解法制备活性晶种(活性晶种 A)。为深入探讨活性晶种的作用机理,另选取老化处理的活性晶种(活性晶种 B)和工业循环晶种(工业晶种)作为对照组。这些晶种的制备或处理方法如下:

### 1) 活性晶种 A

将 293 mL 铝酸钠溶液( $\text{Na}_2\text{O}_k$  167 g/L、 $\alpha_K$  1.44)加入到 107 mL 的  $\text{NaHCO}_3$  浆液(149 g/L  $\text{NaHCO}_3$ )中,在 40 °C 的水浴中搅拌反应 40 min。反应后浆液采用真空抽滤进行液固分离,滤饼用热水洗涤至洗液 pH 为 7,滤饼在 60 °C 下烘干备用。在上述条件下获得的活性晶种量为 30.70 g,活性晶种制备过程铝酸钠溶液分解率约为 34.75%。

### 2) 活性晶种 B

该晶种通过对活性晶种 A 进行老化制得。将热水洗涤后的活性晶种 A 滤饼添加到  $\text{Na}_2\text{O}_k$  163 g/L、 $\alpha_K$  4.63 的铝酸钠溶液中,浆液在 45 °C 的水浴中搅拌老化反应 40 h 后,用真空抽滤进行液固分离,用热水洗涤滤饼至洗液 pH 为 7,洗涤后滤饼在 60 °C 烘干备用。液固分离后得到的铝酸钠溶液经成分分析,其  $\alpha_K$  仍为 4.63,即老化过程中铝酸钠溶液无显著分解。

### 3) 工业晶种

由中国河南某氧化铝厂的氢氧化铝产品在实验室用纯水洗涤并分级制得。将工业氢氧化铝产品和纯水按液固比为 4 在 1 L 烧杯中搅拌混合均匀,停止搅拌并静置约 10 s 后,倾倒出上层浆液;底流继续添加纯水搅拌均匀,并重复上述操作 2 次。将以上 3 次获得到上层浆液混合后抽滤,滤饼在 100 °C 烘箱中干燥备用。

#### 2.1.2 晶种物相和粒度分析

实验所用 3 种晶种的物相和粒度分析结果分别如图 1 和 2 所示。

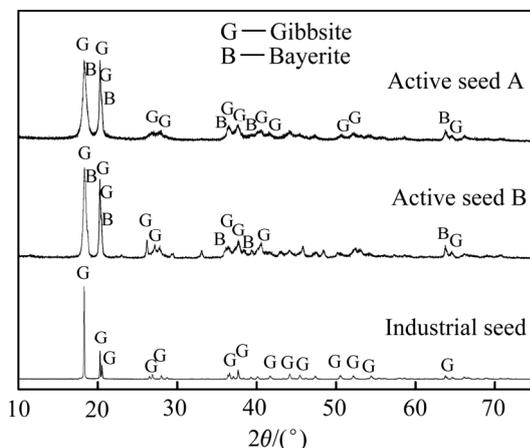


图 1 3 种晶种的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of three seeds

图 1 中的结果表明,活性晶种 A 和活性晶种 B 的主要物相为拜耳石(PDF# 15-0136)和三水铝石(PDF# 76-1782),而工业晶种仅含有三水铝石。从图 1 中氢氧化铝特征峰的峰形看,相较于工业晶种,活性晶种 A 和 B 的衍射峰更宽,这说明活性晶种的结晶度较差。采用 RIR 半定量分析得到活性晶种 A 中拜耳石和三水铝石相对含量依次为 57.6%和 42.4%,活性晶种 B 中拜耳石和三水铝石的相对含量则依次为 52.3%和 47.7%。活性晶种与工业晶种物相的差异与晶种的制备条件有关。在活性晶种制备反应初期,铝酸钠溶液与碳酸氢钠快速反应形成晶核,而在低温下铝酸钠溶液与碳酸氢钠或二氧化碳反应析出的氢氧化铝主要是拜耳石<sup>[26-27]</sup>,随后在拜耳石细粒晶种的诱导下,继续分解形成具有层状结构的拜耳石<sup>[28-29]</sup>。在晶种分解条件下,三水铝石是热力学上的稳定相,在有粗粒氢氧化铝晶种条件下种分产品一般均为三水铝石。

图 2 所示为 3 种晶种的粒度分布。活性晶种 A 的粒径分布在 0.2~100  $\mu\text{m}$  之间,粒度分布曲线出现两个峰,峰位置对应的粒径分别为约 2  $\mu\text{m}$  和约 20  $\mu\text{m}$ ,说明在活性晶种制备过程中产生的颗粒粒度并不均匀。活性晶种 B 颗粒的粒径分布在 0.7~100  $\mu\text{m}$  之间,粒度分布曲线呈现一个宽峰。与活性晶种 A 相比,活性晶种 B 中粒径小于 5  $\mu\text{m}$  的细粒子量变少,这表明在老化过程中部分细颗粒发生了溶解和再结晶过程。工业晶种的粒径较大,平均粒径达到 54.2  $\mu\text{m}$ ,但从图 2 中粒度分析看,该晶种中还存在少量 4~10  $\mu\text{m}$  细颗粒,据统计该部分细粒子的量约占 1.9%。

#### 2.1.3 晶种形貌和比表面积分析

3 种晶种的 SEM 像列于图 3。从图 3 可知,活性晶种 A 的形貌呈薄片状,这与拜耳石的层状结构相一致<sup>[28]</sup>。另有,部分薄片状氢氧化铝薄片颗粒以面-面

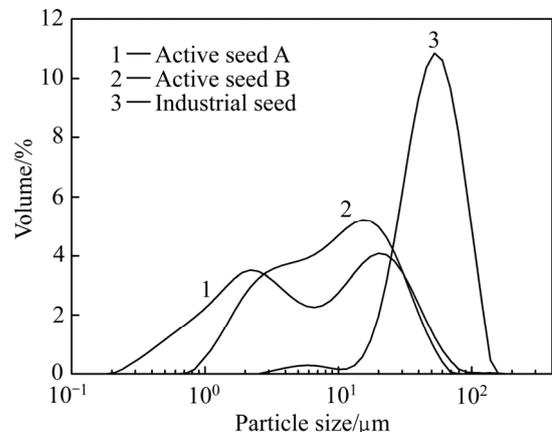


图 2 活性晶种 A、活性晶种 B 和工业晶种的粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of active seed A, active seed B and industrial seed

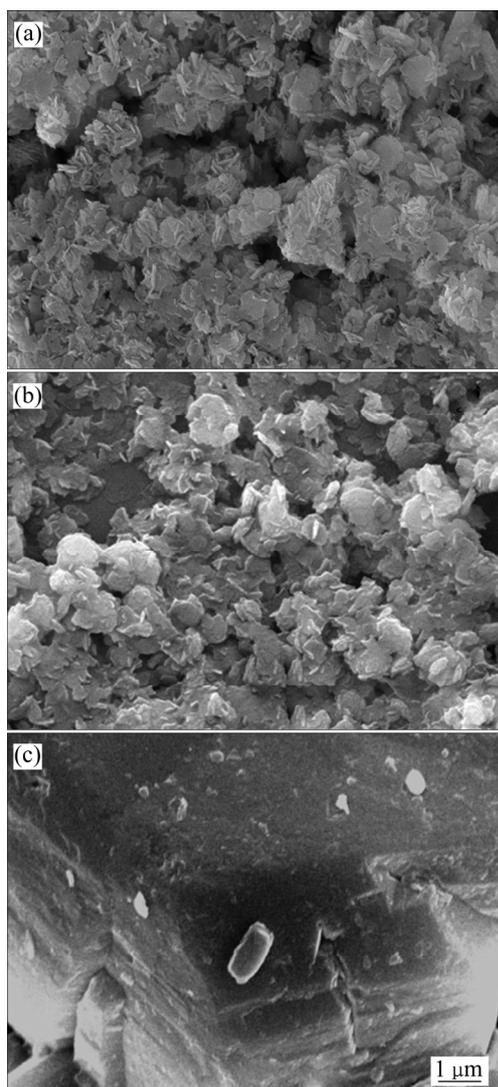


图 3 活性晶种 A、活性晶种 B 和工业晶种的 SEM 像  
Fig. 3 SEM images of active seed A (a), active seed B (b) and industrial seed (c)

垂直的形式叠合在一起, 形成表面形貌为类“折扇状”的复合颗粒, 其表面存在片状颗粒叠合时形成的空隙。此外, 活性晶种 A 中还出现部分由细小片状颗粒附聚形成的较粗颗粒, 这与前面的粒度分析结果一致。结合粒度和形貌分析结果可知, 活性晶种 A 制备过程颗粒的形成过程可能为: 反应初期成核时产生细小的拜耳石型氢氧化铝薄片状颗粒, 随后由于拜耳石层状结构间和颗粒表面之间可以形成比较强的氢键<sup>[28-29]</sup>, 初期形成的拜耳石颗粒以及铝酸钠溶液继续分解出的颗粒之间在氢键的作用下容易形成较粗的附聚体颗粒。活性晶种 B 中独立的薄片状颗粒显著减少, 大多数颗粒为薄片状颗粒的附聚体。与活性晶种 A 中的颗粒相比, 片状颗粒面-面垂直叠合时在颗粒表面的空隙被

修饰填平, 颗粒表面变得相对平整和光滑。这说明在活性晶种 A 老化制备活性晶种 B 的过程中, 活性晶种中的部分细粒子溶解, 而后在附聚体表面的空隙处析出将颗粒表面空隙填平。工业晶种颗粒表面密实、平整, 呈现典型的粗粒工业氢氧化铝的形貌。

一般认为, 在铝酸钠溶液晶种分解过程中, 晶种的表面积对分解过程有重要影响。在工业生产中需要加入大量晶种提供铝酸钠溶液种分所需的表面积, 一方面为了提高溶液分解的速率, 另一方面为了提供足够的表面积使分解出的氢氧化铝在晶种表面生长以避免细粒子量的增加。在一定的晶种量条件下, 晶种所能提供的表面积取决于晶种的比表面积, 采用 BET 法测定的 3 种晶种的比表面积列于表 1。从表 1 的结果看, 活性晶种 A、活性晶种 B 和工业晶种的比表面积依次降低, 活性晶种 A 的比表面积约为工业晶种的 560 倍。活性晶种 B 的比表面积比活性晶种 A 的显著降低, 这与它们的粒度和形貌分析结果相洽。

表 1 3 种晶种的比表面积

Table 1 Specific surface area of three seeds ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

Active seed A	Active seed B	Industrial seed
50.25	31.05	0.09

#### 2.1.4 晶种的表面能和 Zeta 电位分析

在铝酸钠溶液晶种分解过程中, 由于溶液过饱和度的推动, 晶种表面析出新的氢氧化铝从而使晶种长大, 晶种的表面性质与种分过程的关系密切。为表征晶种的表面性质, 分别测定了极性溶液甘油和非极性溶液二碘甲烷在 3 种晶种表面的接触角; 采用 Owens 二液法计算了 3 种晶种的表面能( $\gamma_{\text{SV}}$ ), 并利用极性力( $\gamma_{\text{s}}^{\text{P}}$ )和色散力( $\gamma_{\text{s}}^{\text{D}}$ )的比值来表征溶剂化趋势, 二者的比值越大其溶剂化趋势越强, 结果如表 2 所列。

从表 2 中的结果看, 活性晶种 A 的表面能显著高于活性晶种 B 和工业晶种的, 而活性晶种 B 和工业晶种的表面能差别不大。从测得的接触角看, 二碘甲烷在 3 种晶种表面的接触角差别不大, 而甘油在 3 种晶种表面的接触角差别显著, 它在活性晶种 A 表面的接触角最小为  $31^\circ$ , 在工业晶种表面的次之为  $50^\circ$ , 在活性晶种 B 表面的最大为  $69^\circ$ 。据此, 可以认为, 3 种晶种中活性晶种 A 的亲水性最强, 而活性晶种 B 的亲水性最弱。从晶种表面的溶剂化趋势( $\gamma_{\text{s}}^{\text{P}}/\gamma_{\text{s}}^{\text{D}}$ )看, 3 种晶种表面的溶剂化趋势大小为: 活性晶种 A > 工业晶种 >> 活性晶种 B。

表2 3种晶种的固体表面能

Table 2 Surface energy of the three seeds

Sample	Contact angle/(°)		$\gamma_s^P /$ ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$\gamma_s^D /$ ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$\gamma_s^P / \gamma_s^D$	$\gamma_{sv} /$ ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )
	Glycerol	Diiodomethane				
Active seed A	31	29	21	34	0.62	55
Active seed B	69	22	$8.70 \times 10^{-3}$	49	$1.80 \times 10^{-4}$	49
Industrial seed	50	28	7.6	39	0.19	47

在种分的碱性体系中, 氢氧化铝晶种表面一般形成带负电的双电层, 使晶种与带负电的铝酸根离子相互排斥, 对种分过程有显著影响<sup>[30]</sup>。过饱和铝酸钠溶液中的铝酸根离子在晶种表面结晶析出氢氧化铝过程中, 需通过晶种表面的双电层到达晶种表面。为明晰不同晶种对种分过程影响的机理, 对实验所用3种晶种的 Zeta 电位进行了测定, 结果如图4所示。

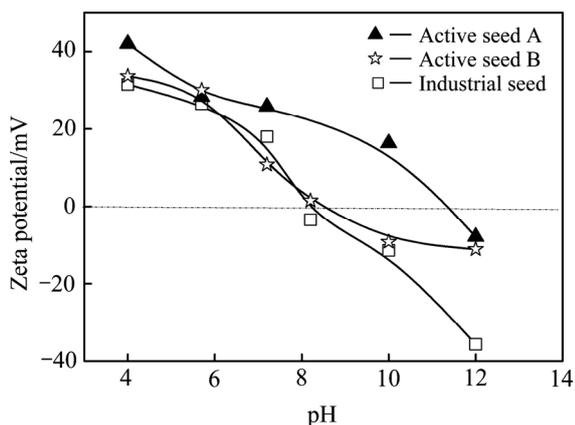


图4 晶种的 Zeta 电位随 pH 的变化

Fig. 4 Variations of Zeta potential of seed with pH

从图4中的结果看, 3种晶种的 Zeta 电位均随 pH 的增加而降低。在酸性溶液中, 晶种颗粒表面均带正电荷, 随 pH 的升高, 晶种表面电荷逐步由正变负。根据 Zeta 电位的特点, 一般认为 Zeta 电位的零电点对液-固反应的影响显著<sup>[31]</sup>。因为在零电点之前或之后, 随着 pH 的变化, 固相颗粒表面双电层所带电荷都增加, Zeta 电位的绝对值增加, 从而影响溶液中带电离子向颗粒表面的迁移<sup>[32-33]</sup>。由图4可知, 活性晶种 A、活性晶种 B 和工业晶种表面的零电点对应的 pH 依次降低, 在同一 pH 值的碱性体系中, 上述3种晶种的 Zeta 电位均为负值, 且其绝对值依次增加。据此可以推测: 在晶种分解的碱性体系中, 相同种分条件下活性晶种 A 表面所带负电荷比活性晶种 B 和工业晶种所带负电荷少, 带负电的  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  将更容易向活性晶种 A 表面迁移而利于种分的进行。

## 2.2 活性晶种在种分中的作用

### 2.2.1 活性晶种对种分分解率的影响

工业上铝酸钠溶液晶种分解过程中, 晶种添加量达到 500~800 g/L, 大量晶种的循环不仅使生产过程物料大幅增加, 同时晶种占用了种分槽的大量体积, 使生产效率严重降低。LIU 等<sup>[34]</sup>研究了采用少量活性晶种强化种分的过程, 在 10~20 g/L 活性晶种添加量的条件下, 在 20 h 内即可获得高于 60% 的种分分解率。为探寻活性晶种强化种分过程的机理, 本文对 3 种晶种在超低晶种系数条件下的种分过程进行了研究。

图5所示为晶种添加量为 1 g/L 时, 铝酸钠溶液种分分解率随时间的变化规律。由图5可以看出, 在超低晶种添加量条件下, 使用不同晶种时溶液的种分分解率差异显著。添加活性晶种 A 时, 铝酸钠溶液的分解速度最快, 在种分开始 10 h 内分解率即达到 40% 以上, 分解 45 h 时种分分解率达到 64.5%; 添加活性晶种 B 时, 溶液分解率在 10 h 内分解率约为 15%, 随后种分分解率几乎呈线性增加, 在分解 45 h 时种分分解率达到约 48.0%; 当添加 1 g/L 工业晶种时, 铝酸钠溶液在分解实验的前 2 h 几乎不发生分解, 分解进行

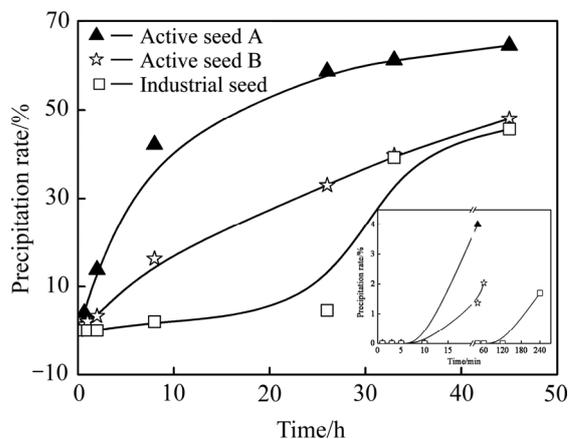


图5 晶种添加量为 1 g/L 条件下铝酸钠溶液的种分分解率变化

Fig. 5 Variations of precipitation rate of sodium aluminate solution with seed amount of 1 g/L (sodium aluminate solution:  $\text{Na}_2\text{O}_k$  160.0 g/L,  $\alpha_k=1.44$ )

26 h 后溶液分解率也仅为 4.6%。从图 5 中分解率曲线的局部放大图可以看出, 在低晶种量条件下, 铝酸钠溶液的分解存在明显的诱导期, 添加活性晶种 A 和活性晶种 B 时溶液分解的诱导期约 10 min, 添加工业晶种时分解的诱导期将近 2 h, 远比活性晶种 A 和 B 的长。

活性晶种与工业晶种对铝酸钠溶液种分过程的影响往往被归结于晶种比表面积和晶种表面活性点差异的影响。3 种晶种比表面积差异显著, 为明晰晶种比表面积对种分过程的影响, 实验研究了初始晶种总的表面积相同(均为  $42.71 \text{ m}^2/\text{L}$ )时铝酸钠溶液种分分解率的变化规律, 结果如图 6 所示。根据表 1 中所列 3 种晶种的比表面积, 当控制种分初始浆液中晶种总的表面积同为  $42.71 \text{ m}^2/\text{L}$  时, 计算得到的种分实验过程添加的晶种量分别为: 活性晶种 A  $0.85 \text{ g/L}$ 、活性晶种 B  $1.38 \text{ g/L}$ 、工业晶种  $474.56 \text{ g/L}$ 。

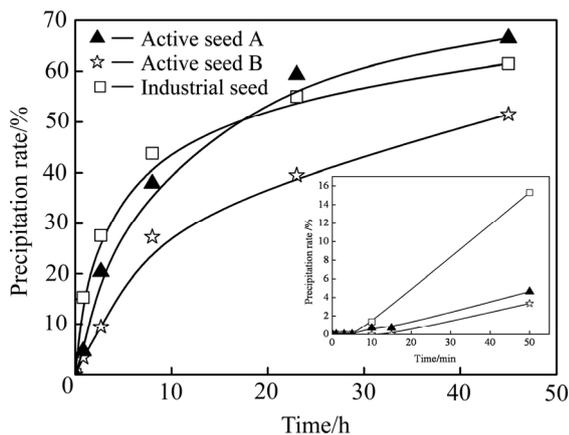


图 6 晶种表面积为  $42.71 \text{ m}^2/\text{L}$  时溶液种分分解率的变化

Fig. 6 Variations of precipitation rate of sodium aluminate solution with seed surface area of  $42.71 \text{ m}^2/\text{L}$  (sodium aluminate solution:  $\text{Na}_2\text{O}_k$   $160.0 \text{ g/L}$ ,  $\alpha_k=1.44$ )

由图 6 可知, 在初始晶种表面积相同的条件下, 晶种分解初期铝酸钠溶液的分解率均迅速增加, 添加工业晶种的铝酸钠溶液分解速率最快, 添加活性晶种 A 的次之, 添加活性晶种 B 的反应速率最小。晶种分解时间超过 10h 后, 添加工业晶种的铝酸钠溶液的分解速率明显降低, 添加活性晶种 A 的铝酸钠溶液的分解率逐步超过添加工业晶种的铝酸钠溶液。在分解达到 45 h 时, 添加活性晶种 A、工业晶种和活性晶种 B 的溶液的种分分解率分别为 66.5%、61.5% 和 51.5%。

从图 6 中的局部放大图可以看出, 在初始晶种总表面积相同的条件下, 添加上述 3 种晶种的铝酸钠溶液种分的诱导期相差不大; 与图 5 结果相比, 提高工

业晶种添加量后, 铝酸钠溶液种分诱导期显著降低, 种分分解率显著提高。这说明对于同一晶种来说, 增加晶种的表面积或晶种量可以显著增加铝酸钠溶液的种分分解率。同时, 图 6 中结果显示, 在初始晶种表面积相同的情况下, 同一铝酸钠溶液分别添加以上 3 种晶种在相同种分制度下进行种分, 溶液的种分分解率具有显著差异, 这说明活性晶种对铝酸钠溶液分解过程的强化并不完全是由其比表面积大引起的。

### 2.2.2 活性晶种对铝酸根离子结构的影响

在铝酸钠溶液晶种分解过程中, 晶种表面的物理化学性质与氢氧化铝的结晶析出机理密切相关, 而晶种的加入会诱导铝酸钠溶液  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  和  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  等含铝离子结构和分布的变化<sup>[22]</sup>, 铝酸钠溶液中含铝阴离子的变化又直接影响氢氧化铝的析出反应。LI 等<sup>[22]</sup>的研究认为铝酸钠溶液的分解主要是由四面体铝酸根  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  引起的,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  是有利于氢氧化铝结晶析出的主要离子形态。在晶种分解过程中, 种分母液中  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  浓度是逐渐降低的, 而晶种的加入可在一定程度上增加  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  的浓度<sup>[22]</sup>, 从而促进溶液的分解。

铝酸钠溶液的红外谱图一般在  $550$ 、 $635$ 、 $720$  和  $880 \text{ cm}^{-1}$  处出现 4 个特征吸收峰, 一般认为  $550 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  离子中  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  键的振动,  $635$  和  $720 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  中  $\text{Al}-\text{OH}$  键的对称和非对称伸缩振动<sup>[5, 35-37]</sup>, 而对于  $880 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰的归属仍存在争议<sup>[37-38]</sup>。

为了探讨活性晶种对晶种分解过程的影响机理, 本文测量了添加不同晶种的铝酸钠溶液在种分初期的 FT-IR 光谱。使用 OriginPro8.5.1 数据处理软件对 FT-IR 光谱自动进行分峰拟合, 具体过程为: 手动选定 4 个子峰的峰位为  $550$ 、 $635$ 、 $720$  和  $880 \text{ cm}^{-1}$ , 然后采用 Gauss 函数对谱图进行拟合, 多次拟合使残差最小, 最后得到上述 4 个子峰的积分面积分数。以  $635$  和  $720 \text{ cm}^{-1}$  处 2 个吸收峰的积分面积分数之和表示溶液中  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  的占比, 以  $550 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰的积分面积分数表示溶液中  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  的占比, 进而分析晶种对铝酸钠溶液结构的影响规律。

图 7 列出了晶种添加量为  $1 \text{ g/L}$  时铝酸钠溶液种分初期不同铝酸根离子浓度的变化规律。从图 7 中可以看出, 当铝酸钠溶液中添加活性晶种 A 或 B 时, 溶液中四面体铝酸根阴离子  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  的占比迅速升高, 并在种分前期保持在较高的水平; 与此相对应的是, 溶液中的二聚体铝酸根阴离子  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  的占比则显著下降。这说明铝酸钠溶液在晶种的诱导下发生了

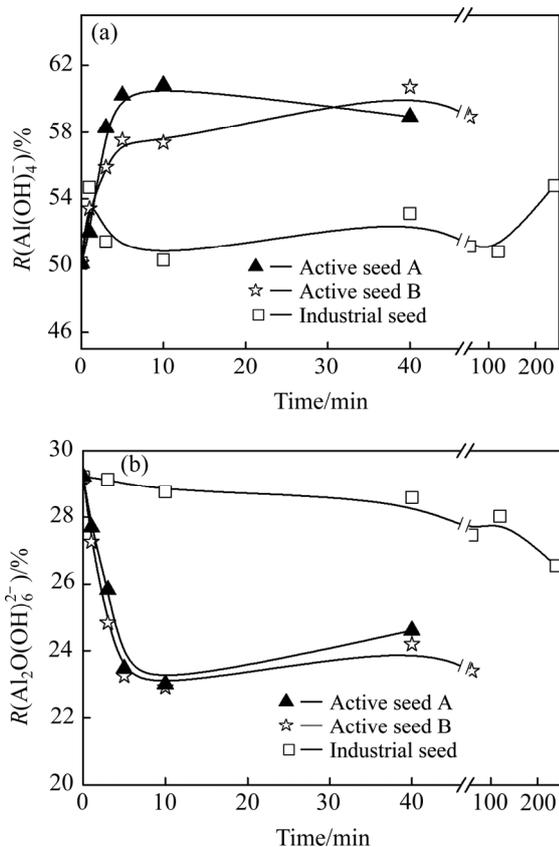


图7 晶种添加量为1 g/L条件下种分初期铝酸钠溶液中不同铝酸根离子占比的变化

Fig. 7 Variations of aluminate ions in initial stage of seeded precipitation of sodium aluminate solution with seed amount of 1 g/L

$\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  向  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  的转化。在铝酸钠溶液显著分解之前,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  占比的增加意味着溶液中该离子浓度的升高, 这说明活性晶种在晶种分解初期可以强烈地诱导铝酸钠溶液中的铝酸根离子向有利于种分的四面体铝酸根阴离子  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  转变, 并使溶液中  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  占比在分解初期保持在较高水平。与活性晶种 A 和 B 相比, 当铝酸钠溶液中刚加入 1 g/L 工业晶种时, 溶液中  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  占比先略有增加而后又快速降低至原有水平, 这表明工业晶种在一定程度上也可诱导铝酸钠溶液中含铝阴离子的转变, 但在超低晶种添加量下不能显著改变溶液中铝酸根离子的占比。

将图 7 中不同铝酸根离子占比的变化规律与图 5 中相对应的铝酸钠溶液种分分解率的变化相对照可以看出, 在铝酸钠溶液分解的诱导期和分解初期溶液中  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  占比越高, 铝酸钠溶液分解的速率和种分分解率越高。这一现象与以前研究认为的  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  有利于铝酸钠溶液种分的结果是一致的。这也意味着, 活

性晶种诱导铝酸钠溶液结构转变的能力也是其强化铝酸钠溶液晶种分解过程的重要因素。

图 8 中计算了相同晶种表面积条件下添加不同晶种种分过程中铝酸根离子占比的变化。从图 8 中可以看出, 在保证 1 L 铝酸钠中添加的晶种总表面积均为  $42.71 \text{ m}^2$  的情况下, 实验所用 3 种晶种刚加入铝酸钠溶液时, 铝酸钠溶液中含铝阴离子  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  的占比均先显著增加而后趋于平稳,  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  的占比则逐渐下降。这一规律与图 7 所示的变化规律相似。在晶种总表面积相同的情况下, 添加活性晶种 A 和工业晶种时, 铝酸钠溶液中不同铝酸根阴离子占比及其变化规律相差不大; 而添加活性晶种 B 时, 种分初期铝酸钠溶液中  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  占比的增加幅度显著低于添加活性晶种 A 和工业晶种时的。这表明不同晶种诱导铝酸钠溶液离子转化的能力也不完全由晶种的表面积决定。将图 8 中与图 6 中铝酸钠溶液的分解率相对照也可以看出, 添加晶种后铝酸钠溶液中  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  占比越高, 铝酸钠溶液分解的速率和种分分解率越高, 即在种分过

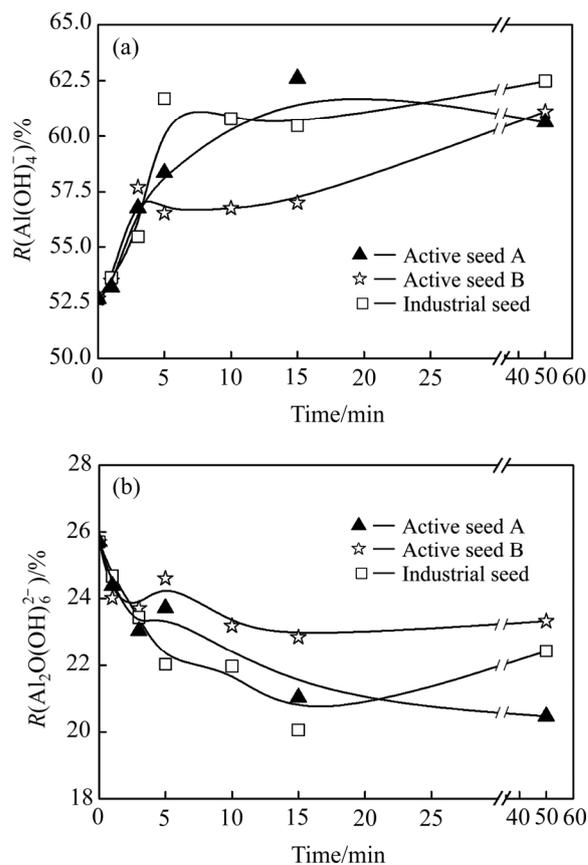


图8 晶种初始表面积同为  $42.71 \text{ m}^2/\text{L}$  条件下种分初期铝酸钠溶液中不同铝酸根离子占比的变化

Fig. 8 Variations of aluminate ions in initial stage of seeded precipitation of sodium aluminate solution with seed surface area of  $42.71 \text{ m}^2/\text{L}$

程中活性晶种诱导铝酸根离子向  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  转变的能力与其强化铝酸钠溶液分解的能力是相一致的。

### 2.3 活性晶种强化种分过程的机理分析

根据上述对活性晶种及工业晶种性质的表征和它们对铝酸钠溶液晶种分解过程影响的研究, 采用碳酸氢钠诱导铝酸钠溶液分解制备的活性晶种在物相、粒度、比表面积及表面性质方面与工业晶种相比具有显著差异。本文拟通过比较晶种性质的差异以及不同晶种在种分过程的作用变化规律, 建立晶种性质与铝酸钠溶液晶种分解之间的可能关联关系, 进而推测活性晶种强化种分过程的可能机理。

铝酸钠溶液晶种分解过程涉及到溶液与固相晶种表面相互作用而使铝酸根离子在晶种表面析出的过程, 因此晶种与溶液的界面性质会显著影响种分过程。从晶种的物相上看, 活性晶种主要为拜耳石, 这与工业晶种的三水铝石从结构上存在明显差异。但从图 6 中的结果看, 在相同晶种表面积下, 活性晶种 A 和工业晶种对铝酸钠溶液种分过程的影响差别较小, 都大于添加活性晶种 B 时的分解率, 这说明晶种物相的差异并不直接导致晶种活性的增加。WEBSTER 等<sup>[29]</sup>以各种铁化合物作为晶种的铝酸钠溶液种分过程的研究结果也证实了这一点。然而, 晶种物相的差异可能间接造成晶种表面性质的改变, 因为不同物相的晶种颗粒表面存在的不饱和键不同, 这会造成种分体系中晶种表面吸附分子或离子的能力不同, 进而影响固-液界面水化层和表面电性。拜耳石和三水铝石晶体结构均为层状结构, 但两者的晶胞参数和晶面堆积顺序不同, 拜耳石晶体层间及晶体表面氢键作用强于三水铝石<sup>[28]</sup>。这些可能是造成活性晶种 A 和工业晶种表面能、颗粒表面溶剂化趋势和颗粒表面 Zeta 电位方面存在差异的原因之一。

将图 5 和 6 中不同条件下种分分解率的变化与表 2 中所列的晶种的表面性质相对照可以看出, 3 种晶种中活性晶种 A 的表面能最高, 活性晶种 B 和工业晶种的表面能较低且二者差别小; 而当添加相同表面积 ( $42.72 \text{ m}^2$ ) 的晶种进行种分时, 添加活性晶种 A 和工业晶种的铝酸钠溶液种分速率快、分解率高, 而添加活性晶种 B 的种分分解率低, 这表明晶种的活性与晶种总表面能之间并不一定存在显著的线性关系。另一方面, 从表 2 中 3 种晶种的溶剂化趋势 ( $\gamma_s^P / \gamma_s^D$ ) 看, 活性晶种 A 的溶剂化趋势比工业晶种的稍强而远大于活性晶种 B 的, 这与图 6 中添加活性晶种 A 时种分分解

率稍高于添加工业晶种时的分解率而远高于添加活性晶种 B 时的种分分解率相对应。因此, 可以认为图 6 中添加不同晶种时铝酸钠溶液种分分解率的变化规律与表 2 中各晶种溶剂化趋势的强弱是相一致的, 即晶种溶剂化趋势的强弱与其促进种分的能力方面存在相关关系, 晶种表面溶剂化趋势强有利于强化种分过程。晶种表面的溶剂化趋势强意味着晶种表面的极性力较大, 种分过程晶种表面较强的静电力将使晶种表面附近吸附更多的  $\text{Na}^+\text{Al}(\text{OH})_4^-$  对, 而晶种表面  $\text{Na}^+\text{Al}(\text{OH})_4^-$  对的增加将加速溶液的种分过程<sup>[34]</sup>。

晶种颗粒表面双电层的作用将影响铝酸钠溶液中铝酸根离子在晶种表面的传输, 进而对种分过程产生影响。从图 4 中各种晶种的 Zeta 电位看, 活性晶种 A 的零电位点对应的 pH 最大, 在同一碱性溶液中活性晶种 A 颗粒表面双电层 Zeta 电位绝对值最低, 这意味着在碱性体系中其颗粒表面负电荷与溶液中带负电的铝酸根阴离子之间的斥力相对较小, 这将更利于铝酸根离子与晶种表面的相互作用, 进而强化种分的进行。从图 5 中也可以看出, 晶种表面 Zeta 电位的大小与晶种强化铝酸钠溶液种分能力的强弱也存在对应关系, 晶种表面 Zeta 电位零电位点对应的 pH 越大, 碱性体系 Zeta 电位负值越小, 其对应的种分分解率越高。

种分过程中晶种与溶液之间的相互作用是通过晶种表面来完成, 因此晶种的比表面积以及晶种提供的总的表面积常常用来作为衡量晶种活性的指标。从图 5 和 6 的结果看, 晶种质量相同时, 晶种的比表面积越高, 种分分解率越高, 但在保持相同晶种表面积时 3 种晶种的种分分解速率和分解率仍有显著差异。这说明提高晶种表面积可以强化种分, 但具有相同晶种表面积并不能得到相同的种分效果, 晶种分解过程是晶种表面积和晶种其他表面性质共同作用的结果。

溶液中铝酸根离子形态是影响种分的重要因素。从图 7 和 8 的结果看, 晶种可以诱导铝酸钠溶液中铝酸根离子向利于种分的  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  转变, 晶种诱导铝酸根离子转变的能力与晶种的表面性质密切相关。比较图 7 和 8 中添加工业晶种时晶种诱导铝酸根离子转变的变化可知, 当添加量小 ( $1 \text{ g/L}$ ) 时, 晶种促使铝酸根离子转变的能力较弱, 且转变的  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  不能保持较长时间 (见图 7); 增加工业晶种量使其总表面积与活性晶种相同时, 工业晶种诱导溶液结构转化的能力显著增强 (见图 8), 说明增加晶种的表面积可以增强晶种诱导溶液结构转变的能力。然而, 在保证晶种表面积相同时, 活性晶种 A 和工业晶种诱导铝酸根离子转变的

能力相近,而活性晶种 B 诱导铝酸根离子转化的能力显著低于其他两种晶种(见图 8),说明晶种诱导溶液结构变化的能力不仅与晶种表面积有关,还与晶种的其他表面性质相关。将图 7 和 8 中结果与前面晶种的表面性质项进行对比可以发现,在保证晶种总表面积相同时,晶种诱导铝酸钠溶液离子结构转变的能力与晶种的溶剂化趋势顺序相一致,这说明晶种表面溶剂化趋势越强的晶种诱导铝酸钠溶液离子结构转变的能力可能越强。晶种表面溶剂化趋势与其诱导溶液结构转化能力之间的关系可通过晶种表面与溶液中离子之间的静电作用解释:晶种表面溶剂化趋势强意味着晶种表面存在较强的极性力,而极性力的增强将增加晶种表面与溶液中离子的静电作用,从而引起溶液中离子以及离子对的变化<sup>[39-40]</sup>。

综合以上讨论,采用碳酸氢钠诱发铝酸钠溶液分解制备的活性晶种与工业晶种相比,前者可以显著促进铝酸钠溶液的分解;活性晶种的活性是由其比表面积、表面能及表面溶剂化趋势、表面双电层结构等表面性质共同作用的结果。较大的比表面积、高表面溶剂化趋势以及较正的表面 Zeta 电位均有利于增强晶种诱导铝酸钠溶液离子转化的能力,增加种分体系中利于溶液分解的  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  的浓度和占比,最终在晶种表面性质和溶液离子结构转变的共同作用下,使活性晶种表现出较高的促进铝酸钠溶液分解的活性。

### 3 结论

1) 采用碳酸氢钠诱发铝酸钠溶液快速分解制备的活性晶种具有粒度细、比表面积大、表面能高、表面溶剂化趋势强、表面 Zeta 电位高等特点。在这些表面性质的共同作用下,活性晶种具有较高的种分活性,在低晶种量(约 1 g/L)的条件下可使铝酸钠溶液的种分分解率达 64.5%以上。

2) 晶种的比表面积大有利于提高晶种的活性,但晶种的活性并不完全取决于晶种表面积的大小。在相同晶种表面积条件下,晶种表面溶剂化趋势越强、表面 Zeta 电位越正,晶种强化铝酸钠溶液分解的能力越强。

3) 活性晶种在种分前期具有较强的诱导铝酸根阴离子向  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  转变的能力,其诱导能力与晶种表面性质相关,晶种表面积越大、表面溶剂化趋势越强,其诱导铝酸根离子转变的能力也越强。活性晶种强化铝酸钠溶液晶种分解的作用是晶种的表面性质及晶种诱导溶液中铝酸根离子转化共同作用的结果。

### REFERENCES

- [1] LI J, PRESTIDGE C A, ADDAI-MENSAH J. Viscosity, density, and refractive index of aqueous sodium and potassium aluminate solutions[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2000, 45(4): 665-671.
- [2] WESOLOWSKI D J. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: I. The solubility of gibbsite in the system Na-K-Cl-OH-Al(OH)<sub>3</sub> from 0 to 100 °C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(3): 1065-1091.
- [3] 韦亭如, 尹周澜, 刘伟, 丁治英. 甘露醇对铝酸钠溶液自发分解过程影响的光谱法研究[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(4): 838-844.  
WEI Ting-ru, YIN Zhou-lan, LIU Wei, DING Zhi-ying. Effect of mannitol on spontaneous decomposition of sodium aluminate solution by spectroscopy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(4): 838-844.
- [4] 黄静, 尹周澜, 刘伟, 韦亭如, 丁治英. 高浓度铝酸钠溶液结构[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(2): 379-384.  
HUANG Jing, YIN Zhou-lan, LIU Wei, WEI Ting-ru, DING Zhi-ying. Structure of high concentration of sodium aluminate solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(2): 379-384.
- [5] WATLING H. Spectroscopy of concentrated sodium aluminate solutions[J]. *Applied Spectroscopy*, 1998, 52(2): 250-258.
- [6] GERSON A R. The role of fuzzy interfaces in the nucleation, growth and agglomeration of aluminum hydroxide in concentrated caustic solutions[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2001, 43(2/3): 187-220.
- [7] ADDAI-MENSAH J, PRESTIDGE C A, RALSTON J. Interparticle forces, interfacial structure development and agglomeration of gibbsite particles in synthetic Bayer liquors[J]. *Minerals Engineering* 1999, 12(6): 655-669.
- [8] 赵清杰, 杨巧芳, 晏唯真, 郝杰. 提高拜耳法种分分解率的研究[J]. *轻金属*, 2000(7): 20-21.  
ZHAO Qin-jie, YANG Qiao-fang, YAN Wei-zhen, HAO Jie. Increasing the Bayer seeded precipitation rate from sodium aluminate solution[J]. *Light Metal*, 2000(7): 20-21.
- [9] LIU Giu-hua, LI Zheng, QI Tian-gui, LI Xiao-bin, ZHOU Qiu-sheng, PENG Zhi-hong. Two-stage process for precipitating coarse boehmite from sodium aluminate solution[J]. *JOM*, 2017, 69(10): 1888-1893.
- [10] ZENG Ji-shu, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan. Intensification

- of precipitation of gibbsite from seeded caustic sodium aluminate liquor by seed activation and addition of crown ether[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89(1/2): 107–116.
- [11] ANJIER J L, BREUER R G, BUTLER H L. Utilization of partially calcined alumina as precipitation aid in the Bayer process: US, US 4568527[P]. 1986–02–04.
- [12] 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 seed of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ [J]. *Light Metal*, 1995, 8: 12–14.
- [13] 尹建国, 陈启元, 尹周澜. 机械活化晶种对过饱和铝酸钠溶液分解过程的影响[J]. *中国稀土学报*, 2006, 24(S1): 73–77.  
YIN Jian-guo, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Influence of mechanically activated seeds on precipitation process of supersaturated sodium aluminate liquors[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2006, 24(S1): 73–77.
- [14] CHEN Qi-yuan, YIN Jian-guo, YIN Zhou-lan. Effect of mechanically activated seeds on the agglomeration process of supersaturated sodium aluminate liquors[C]// *Light Metals*. Orlando, Florida: TMS, 2007: 175–179.
- [15] 尹周澜, 曾纪术, 陈启元. 晶种活化强化铝酸钠溶液的种分分解[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(2): 361–365.  
YIN Zhou-lan, ZENG Ji-shu, CHEN Qi-yuan. Decomposition enhancement of seeded sodium aluminate liquor by activated seed[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(2): 361–365.
- [16] 谢雁丽, 李尚明, 毕诗文, 杨毅宏, 王志. 强化铝酸钠溶液晶种分解过程的研究[J]. *轻金属*, 2000(7): 18–19.  
XIE Yan-li, LI Shang-min, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, WANG Zhi. Study of intensified seed precipitation process of sodium aluminate solution[J]. *Light Metal*, 2000(7): 18–19.
- [17] LEE S O, JUNG K H, OH C J, LEE Y H, TRAN T, KIM M J. Precipitation of fine aluminium hydroxide from Bayer liquors[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 98(1): 156–161.
- [18] 田 侣. 高浓度铝酸钠溶液种分制备高白超细氢氧化铝粉的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 31–32.  
TIAN Lü. Study on preparation of high whiteness aluminum trihydroxide powder from high concentration sodium aluminate solution by seeded precipitation[D]. Changsha: Central South University, 2012: 31–32.
- [19] 谢雁丽, 毕诗文, 杨毅宏, 王志. 氢氧化铝晶种表面的酸性及其对铝酸钠溶液分解过程的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(6): 896–898.  
XIE Yan-li, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, WANG Zhi. Surface acidity of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  seed and its effect on precipitation of sodium aluminate liquors[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(6): 896–898.
- [20] WATLING H. Gibbsite crystallization inhibition 2. Comparative effects of selected alditols and hydroxycarboxylic acids[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 55: 289–309.
- [21] BOJIOXOB IO A. 铝酸钠溶液中氢氧化铝二次结晶形成机理[J]. 王延明. *轻金属*, 1990(4): 16–18.  
BOJIOXOB IO A. Mechanism for  $\text{Al}(\text{OH})_3$  secondary nucleation from sodium aluminate solution[J]. WANG Yan-ming. *Light Metal*, 1990(4): 16–18.
- [22] LI Xiao-bin, WANG Dan-qin, ZHOU Qiu-sheng, LIU Gui-hua, PENG Zhi-hong. Concentration variation of aluminate ions during the seeded precipitation process of gibbsite from sodium aluminate solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 106(1/2): 93–98.
- [23] WATTS H L, UTLEY D W. Volumetric analysis of sodium aluminate solutions[J]. *Analytical Chemistry*, 1953, 25(6): 864–867.
- [24] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 53.  
YANG Zhong-yu. Technology of alumina production[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 53.
- [25] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741–1747.
- [26] SHAYANFAR S, AGHAZADEH V, SARAVARI A, HASANPOUR P. Aluminum hydroxide crystallization from aluminate solution using carbon dioxide gas: effect of temperature and time[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 496/497: 1–9.
- [27] LI Yan, ZHANG Yi-fei, YANG Chao, CHEN Li-bin, ZHANG Yi. Crystallization of aluminium hydroxide from the reactive  $\text{NaAl}(\text{OH})_4\text{-NaHCO}_3$  solution: Experiment and modeling[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(16): 4906–4912.
- [28] KIM D, JUNG J H, IHM J. Theoretical study of aluminum hydroxide as a hydrogen-bonded layered material[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(6): 375–386.
- [29] WEBSTER N A S, LOAN M J, MADSEN I C, KNOTT R B, KIMPTON J A. An investigation of the mechanisms of goethite, hematite and magnetite-seeded  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precipitation from synthetic Bayer liquor[J]. *Hydrometallurgy*, 2011,

- 109(1): 72–79.
- [30] 李小斌, 赵东峰, 王丹琴, 阎 丽. 铝酸钠溶液分解过程的理论及技术研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2577–2593.
- LI Xiao-bin, ZHAO Dong-feng, WANG Dan-qin, YAN Li. Research progress in theory and technology of gibbsite precipitation from sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2577–2593.
- [31] ADDAI-MENSAH J, RALSTON J. The influence of interfacial structuring on gibbsite interactions in synthetic Bayer liquors[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1999, 215(1): 124–130.
- [32] 李小斌, 阎 丽, 周秋生, 彭志宏, 刘桂华. 醚类添加剂 B35 对铝酸钠溶液晶种分解过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(2): 459–464.
- LI Xiao-bin, YAN Li, ZHOU Qiu-sheng, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua. Effect of ethers additive B35 on seeded precipitation of sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(2): 459–464.
- [33] 彭志宏, 刘燕庭, 周秋生, 刘桂华, 李小斌. 非离子型表面活性剂对铝酸钠溶液晶种分解的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1909–1913.
- PENG Zhi-hong, LIU Yan-ting, ZHOU Qiu-sheng, LIU Gui-hua, LI Xiao-bin. Effect of nonionic surfactant on seeded precipitation of sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1909–1913.
- [34] LIU Gui-hua, WU Guo-yu, CHEN Wei, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, ZHOU Qiu-sheng, QI Tian-gui. Increasing precipitation rate from sodium aluminate solution by adding active seed and ammonia[J]. Hydrometallurgy, 2018, 176: 253–259.
- [35] 尹建国, 陈启元, 尹周澜, 胡慧萍. 阳离子聚丙烯酰胺强化铝酸钠溶液种分附聚过程的机理[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(s1): 134–138.
- YIN Jian-guo, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, HU Hui-ping. Mechanism of cationic polyacrylamide enhancing seeded agglomeration of sodium aluminate liquors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(s1): 134–138.
- [36] CARREIRA L A, MARONI V A, SWAINE JR J W, PLUMB R C. Raman and infrared spectra and structures of the aluminate ions[J]. Journal of Chemical Physics, 1966, 45(6): 2216–2220.
- [37] MOOLENNAR R J, EVANS J C, MCKEEVER L D. Structure of the aluminate ion in solutions at high pH[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1970, 74(20): 3629–3636.
- [38] TARTE P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $AlO_4$  tetrahedra and  $AlO_6$  octahedral[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1967, 23(7): 2127–2143.
- [39] LIU Gui-hua, LI Zheng, QI Tian-gui, ZHOU Qiu-sheng, PENG Zhi-hong, LI Xiao-bin. Continuous changes in electrical conductivity of sodium aluminate solution in seeded precipitation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12): 4160–4166.
- [40] LI Zheng, LIU Gui-hua, LI Xiao-bin, QI Tian-gui, PENG Zhi-hong, ZHOU Qiu-sheng. Effects of cation on the morphology of boehmite precipitated from alkaline solution by adding gibbsite as seed[J]. Crystal Growth and Design, 2019, 19(3): 1778–1785.

## Properties and intensification mechanism of active seed for seeded precipitation of sodium aluminate solution

LI Xiao-bin, YE Pu-hong, QI Tian-gui, LIU Gui-hua, ZHOU Qiu-sheng, PENG Zhi-hong

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Seeded precipitation of sodium aluminate solution can be intensified by adding active seed and the precipitation rate can be increased remarkably. The properties of the active seed prepared by reaction of sodium bicarbonate and sodium aluminate solution were characterized and the influences of the properties on seeded precipitation process were investigated. The results show that the active seed is composed of bayerite with fine particle size, large specific surface area, high surface energy and stronger solvent effect. The precipitation of sodium aluminate solution can be enhanced considerably by adding active seed, and the seeded precipitation rate can reach 65% with only 1g/L of the active seed. Besides the larger surface area, the stronger solvent effect and more positive Zeta potential of the active seed are attributed to promoting the seeded precipitation. The active seed has a higher capability to induce the aluminate ion in sodium aluminate solution converting into  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  at the initial period of seeded precipitation, and the capability increases with the seed surface area and solvent effect. The special surface properties and the high capability of inducing aluminate ion conversion may be the cause of the high activity of the active seed on promoting the seeded precipitation of sodium aluminate solution.

**Key words:** sodium aluminate solution; seeded precipitation; surface property; mechanism

**Foundation item:** Project(51604309) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2015BAB04B01) supported by the National Key Technology Research and Development Program of China

**Received date:** 2018-12-07; **Accepted date:** 2019-03-11

**Corresponding author:** QI Tian-gui; Tel: +86-731-88830453; E-mail: qitiangui@csu.edu.cn

(编辑 王超)