Nov. 2008

文章编号: 1004-0609(2008)11-2118-09

油酸对铝酸钠溶液分解过程的影响及在产物表面的 相互作用行为

吴争平, 尹周澜, 陈启元, 曾纪术, 李 洁 (中南大学 化学化工学院,长沙 410083)

摘 要: 研究添加油酸杂质时, 铝酸钠溶液分解过程中分解率、氢氧化铝产品的形貌和粒度的分布变化规律; 计 算以各种不同方式位于氢氧化铝(gibbsite)的(001)和(100)面时油酸分子的总能量和电子结构,并分析各体系的平衡 形态及生长习性。结果表明:油酸对铝酸钠溶液的种分过程产生比较明显的抑制作用,油酸的添加量越大,抑制 作用越明显;添加 1×10^{-5} mol/L 油酸时可促进附聚,添加 1×10^{-4} mol/L 油酸时抑制附聚。计算结果表明:油酸 接近氢氧化铝(gibbsite)(001)和(100)表面时,体系总能量升高,说明油酸的存在可降低体系的稳定性;油酸在氢氧 化铝(gibbsite)(001)和(100)表面上时,油酸分子呈"卧"式时,长大后晶粒体积大于无杂质存在的情况,而油酸分 子呈"立"式时,长大后体积小于无杂质时晶粒的体积。理论计算说明油酸的存在会促进或抑制晶体长大的实验 结果,从微观层次揭示油酸对氢氧化铝结晶行为影响的实验规律。

关键词: 铝酸钠溶液; 油酸; 产物表面

中图分类号: O 645 文献标识码: A

Effect of oleic acid on process of precipitation of sodium aluminate solution and interaction mechanism of oleic acid on surface of production Al(OH)₃

WU Zheng-ping, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan, ZENG Ji-shu, LI Jie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The change rules of precipitation ratio, microstructure and particle size and the effect of oleic acid on the seed precipitation of sodium aluminate solution were investigated. According to these experimental results, the total energy and electronic structure of oleic acid locating on gibbsite (001) and face (100) with different modes were calculated, and the equilibrium and growth morphology of the systems were analyzed. The experimental results indicate that oleic acid has inhibitory effect on the precipitation, and the inhibitory effect is more obvious with increasing addition of oleic acid. Specially, oleic acid of 1×10^{-5} mol/L would facilitate the agglomeration of gibbsite, oleic acid of 1×10^{-4} mol/L would inhibit the agglomeration of gibbsite. Calculation results indicate that the total energy increases when oleic acid is on the surfaces of (001) and (100) of gibbsite respectively. This can explain that the stability of systems decrease when there is some oleic acid on the surface of gibbsite. The calculation results of equilibrium morphology and growth habit show that the volume of growth crystal is larger when some oleic acids with "horizontal" mode exist on the surfaces (001) and (100) of gibbsite. On the contrary, the volume is smaller when there is some oleic acid with "vertical" mode. Theoretical calculations show the correlative experimental facts and unveil the effect of oleic acid on the crystalline of gibbsite at microcosmic level.

Key words: sodium aluminate; oleic acid; production surface

铝酸钠溶液作为氧化铝工艺过程中最为重要的中间产物,其结构和组成等对分解、蒸发和过滤等工艺产生极大的影响^[1-2],尤其是随着氧化铝工艺研究的不断深入、选矿拜尔法生产线的投入使用,沉降和分解添加剂的加入^[3-5],铝酸钠溶液中有机物的含量及其存在状态,是目前需要了解清楚的重要问题^[6-12]。

对拜耳法及选矿拜耳法生产氧化铝过程中的实际铝酸钠溶液样品的检测分析结果表明,氧化铝生产主要工序的铝酸钠溶液中含乙酸、草酸、甲酸、丙酸、酒石酸、丁酸、异丁酸、3-甲基-丁酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、十二酸和十八酸(油酸)等多种有机酸,其中含量较多的有乙酸和草酸,其次为丁二酸、甲酸、丙酸以及酒石酸、戊二酸和邻苯二甲酸等。

本文作者根据添加不同含量的油酸杂质时,铝酸钠溶液分解过程中分解率、氢氧化铝产品的形貌、粒度分布信息变化规律的实验结果,用基于密度泛函的Dmol3程序计算油酸分子以各种不同方式位于氢氧化铝(gibbsite)的(001)和(100)面时的总能量和电子结构等,用晶体生长习性计算程序Morphology分析各体系的平衡形态及生长习性,从微观层次揭示油酸与铝酸钠溶液中含铝组元及含铝化合物界面相互作用及对氢氧化铝结晶行为的影响规律。

1 实验结果

1.1 油酸对铝酸钠溶液种分分解率影响的实验结果

实验研究了不同油酸添加量对铝酸钠溶液种分分解率的影响,实验条件为:溶液 α_k =1.35 (ρ (Na₂O)=127 g/L);种子粒径小于 47 μ m,种子比 K_s =0.2,搅拌速度为 150 r/min,实验温度为 65 ℃,油酸的添加量分别为 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} 、 5×10^{-5} 和 1×10^{-4} mol/L,分解时间为 10 h。图 1 所示为油酸添加量对分解率的影响。

由图 1 可见,分解时间相同时,油酸的添加量越大,体系的相对过饱和度也越高;而且分解时间越长,油酸的添加量对相对过饱和度的影响越显著。实验结果表明:油酸对铝酸钠的分解有比较明显的抑制作用,而且总的趋势是油酸的添加量越大,对分解的抑制作用越明显。

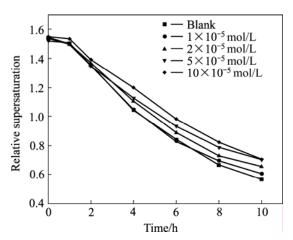


图 1 65 ℃时油酸添加量对分解率的影响

Fig.1 Effects of concentration of oleic acid on precipitation ratio of sodium aluminate solution at 65 $\,^{\circ}$ C

1.2 油酸对附聚过程的影响

铝酸钠溶液种分过程中,溶液的过饱和度对附聚的影响明显。根据本文 1.1 节,油酸的添加量对体系相对过饱和度有明显影响,因此,研究杂质油酸对分解产物(氢氧化铝)粒度分布的影响,可明确油酸对附聚过程的影响规律,实验条件同本文 2.1 节。图 2、3 和 4 所示分别为未添加油酸以及油酸的添加量分别为 1×10⁻⁵ 和 1×10⁻⁴ mol/L 的氢氧化铝粒度分布随时间的变化。

由图 2 和 3 可知,未添加和添加 1×10^{-5} mol/L 油酸时,附聚过程均在前 6 h 基本完成;在未添加油酸的情况下,快速附聚主要集中在实验开始后 $2\sim4$ h;而添加 1×10^{-5} mol/L 油酸以后, $1\sim6$ h 都是比较快速

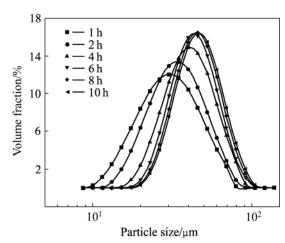


图 2 未添加油酸分解产物的氢氧化铝粒度分布

Fig.2 Particle size distribution for gibbsite production precipitated from pure solution

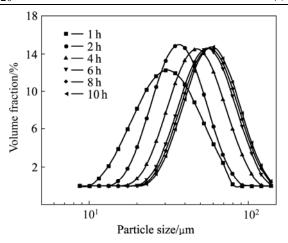


图 3 添加 1×10^{-5} mol/L 油酸分解产物的氢氧化铝粒度分布

Fig.3 Effects of oleic acid of 1×10^{-5} mol/L on particle size distribution of gibbsite production

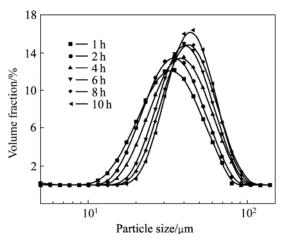


图 4 添加 1×10^{-4} mol/L 油酸的铝酸钠溶液的氢氧化铝粒度分布

Fig.4 Effects of oleic acid of 1×10^{-4} mol/L on particle size distribution of gibbsite production

的附聚期,但是 2 h 以后再没有出现粒度集中的趋势。 由图 4 可见,氢氧化铝粒度分布随时间变化的过程, 粒子出现 1~2 h 以附聚为主、2~4 h 以生长为主、4~6 h 以附聚为主、6~8 h 以生长为主、8~10 h 以附聚为主 的周期性振荡现象,粒子分布出现越来越集中的趋势。 实验结果表明,油酸对分解产物(氢氧化铝)粒度分布 有明显影响,添加 1×10^{-5} mol/L 油酸中位粒径增大 $11~\mu$ m,即促进附聚;添加 1×10^{-4} mol/L 油酸中位粒 径减小 $3~\mu$ m,即抑制附聚;添加 1×10^{-4} mol/L 油酸 氢氧化铝产物的粒度分布呈现周期性振荡现象,且粒 度分布越来越集中。油酸对附聚、长大过程影响的周 期性振荡现象。

1.3 油酸对氢氧化铝产品形貌的影响

实验研究了不同油酸添加量对铝酸钠溶液种分产物氢氧化铝形貌的影响。在 65 °C下,种分 10 h 后取样、过滤、热水洗涤 3 次,70 °C下干燥 24 h,种分产物氢氧化铝采用扫描电镜进行检测,其 SEM 形貌如图 5 所示。其中图 5(a)、5(b)和 5(c)所示分别为未添加油酸以及添加 1×10^{-5} mol/L 和 1×10^{-4} mol/L 油酸时的氢氧化铝的 SEM 像。

由图 5 可知,在 65 ℃下,未添加油酸时,除(001) 面暴露外,其它面均被细粒子所包裹;而加入 1×10⁻⁵

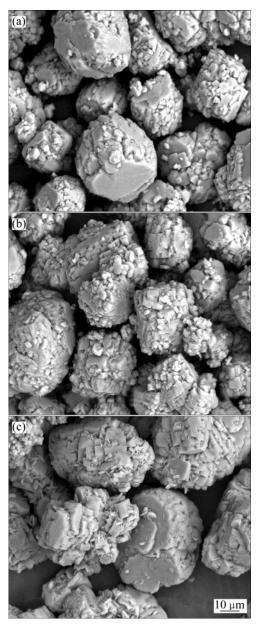


图 5 铝酸钠溶液种分产物氢氧化铝的 SEM 像

Fig.5 SEM images of gibbsite production precipitated from sodium aluminate: (a) Pure solution; (b) 1×10^{-5} mol/L oleic acid; (c) 1×10^{-4} mol/L oleic acid

mol/L 油酸时,大粒子完全被小颗粒包围,(001)面也不被包围;而油酸添加量为 1×10⁻⁴ mol/L 时,(001)面又暴露在外,且有一些六边型的小粒子以(100)面吸附在大粒子表面。实验结果说明油酸对铝酸钠溶液种分产物氢氧化铝产品的形貌有一定的影响。

2 理论计算与讨论

根据油酸对铝酸钠溶液种分分解率、附聚过程及产品氢氧化铝形貌的影响结果,为了探究其微观机理,构建了油酸分子在氢氧化铝(gibbsite)表面的相互作用模型,以油酸分子以各种不同方式位于氢氧化铝(gibbsite)的(001)和(100)面的模型为对象,应用理论计算方法进行研究,用 Dmol3 程序计算各研究体系的总能量和电子结构等,用 Morphology 程序分析各体系的平衡形态及生长习性,从而进一步探究油酸对铝酸钠溶液分解过程的影响及在产物表面的相互作用行为机制。

2.1 油酸与氢氧化铝(001)面的作用

图 6 所示为油酸在氢氧化铝(gibbsite)(001)表面上以不同方式作用的 4 种计算模型,其中gibbsite(001)-oleic acid-1(简写为(001)-1,其余模型类推)和gibbsite(001)-oleic acid-2模型中,油酸分子呈"卧"式,且(001)-1中油酸中的羧基靠近表面,(001)-1中的羧基远离表面;(001)-3和(001)-4模型中,油酸分子呈"立"式,且(001)-3中油酸中的羧基靠近表面,

(001)-4 中的羧基远离表面。

图 7 所示为各体系总能量和结合能的计算结果, 图 8 所示为体系的态密度图。由图 7 可见, (001)-1 和 (001)-2 的总能量小于(001)-3 和(001)-4 的, 说明从能 量角度看,油酸分子处于"卧"式的状态较处于"立" 式的状态更稳定; 当油酸分子呈"立"式时,(001)-3 的总能量明显小于(001)-4,表明油酸分子呈"立"式 时,羧基的位置对体系的稳定性有显著影响,羧基靠 近表面的状态更稳定; 当油酸分子呈"卧"式时,(001)-1 和(001)-2 的总能量差别不大, 羧基的位置对体系稳定 性影响变成次要因素,而碳链与表面的接触程度的整 体增大使体系的稳定性略有增加。结合能的计算结果 同样说明, (001)-1 和(001)-2 的结合能大于(001)-3 和 (001)-4 的结合能, (001)-4 的结合能最小, 最不稳定。 由图 8 可知,各体系的电子结构不同,态密度图差别 明显,油酸的存在改变了gibbsite(001)表面电子结构, 使 gibbsite(001)表面的最低能区和价带所在能区间出 现了处于较低态密度的连续能区;杂质存在时油酸分 子呈"卧"式时的能隙值明显大于"立"式,油酸分 子呈"立"式时,价带所在能区与空带所在能区几乎 连续, 能隙相当小, 表面状态很不稳定。

上述表面性质的计算结果说明,油酸在氢氧化铝(gibbsite)(001)表面上时,体系(001)-3 和(001)-4 的稳定性较低。

表 1 所列为平衡形态的计算结果,表中列出各体系较小表面能的主要晶面的 *khl* 及对应的总表面能和晶面面积百分比。表 2 所列为生长习性的部分计算结果,表中列出了比表面积、面积、体积和特征晶面数。

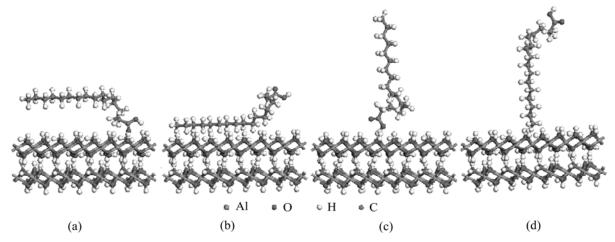


图 6 油酸在氢氧化铝(gibbsite)(001)表面上的计算模型

Fig.6 Calculation models of surface (001) of super-cell gibbsite with oleic acid: (a) Gibbsite (001)-oleic acid-1; (b) Gibbsite (001)-oleic acid-2; (c) Gibbsite (001)-oleic acid-3; (d) Gibbsite (001)-oleic acid-4

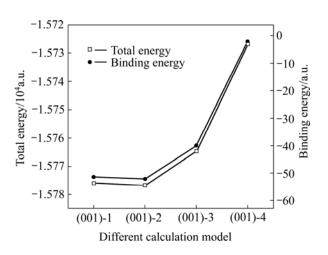


图 7 油酸在氢氧化铝(gibbsite)(001)表面的计算模型的总能量和结合能

Fig.7 Total energy and bonding energy of (001) surface of super-cell gibbsite with oleic acid

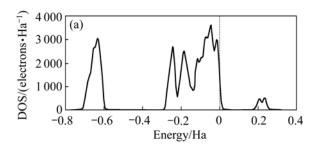
由表 1 可知,各研究体系的(001)和 $(00\overline{1})$ 面的表面能 最小,但 gibbsite(001)、(001)-1 和(001)-2 的 001 面很 难生长为稳定晶面,而(001)-3 和(001)-4 的(001)和 $(00\overline{1})$ 面则可生成稳定晶面,且(001)和 $(00\overline{1})$ 面晶面面 积百分比分别高达 66.6%和 76.7%。各体系的(013)、 $(01\overline{3})$ 、 $(0\overline{1}3)$ 和 $(0\overline{1}\overline{3})$ 面的表面能也较小, gibbsite(001)、(001)-1 和(001)-2 的(013)、(0 $\overline{13}$)、(0 $\overline{13}$) 和 $(0\overline{13})$ 面生成了稳定晶面,总晶面面积百分比分别 达 65.6%、69.8%和 72.8%。由表 2 可知, gibbsite(001)、 (001)-1 和(001)-2 中, (001)-1 的比表面积最小, gibbsite(001)和(001)-2的比表面积则较为接近,(001)-2 的体积最大; (001)-3 和(001)-4 的比表面积分别为 1.553 和 1.867, (001)-4 的体积则远小于其它 4 个研究 体系的体积。由生长习性计算结果可知,gibbsite(001)、 (001)-1 和(001)-2 的生长形态为多面楔板状晶体, (001)-3 和(001)-4 的生长形态为六角板状晶体。

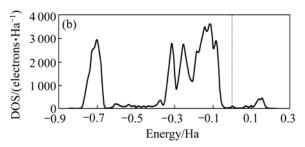
上述平衡形态及生长习性计算结果说明,油酸在氢氧化铝(gibbsite)(001)表面上时,油酸分子呈"立"式,长大后的晶粒体积小于无杂质时,油酸分子呈"卧"式时,长大后的晶粒体积大于无杂质存在时。

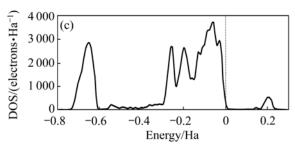
2.2 油酸与氢氧化铝(100)面的作用

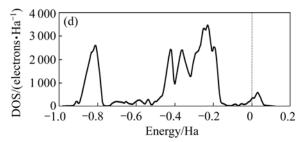
图 9 所示为油酸在氢氧化铝(gibbsite)(100)表面上以不同方式作用的 4 种计算模型。其中 gibbsite(100)-1和 gibbsite(100)-2模型中,油酸分子呈"卧"式,且(100)-1中油酸中的羧基靠近表面,(100)-1中的羧基远

离表面; (100)-3 和(100)-4 模型中,油酸分子呈"立"式,且(100)-3 中油酸中的羧基靠近表面,(100)-4 中的羧基远离表面。









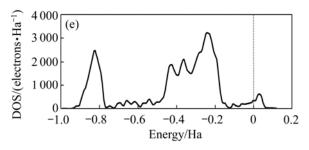


图 8 油酸在氢氧化铝(gibbsite)(001)表面计算模型的态密度

Fig.8 DOS of surface (001) of super-cell gibbsite with oleic acid: (a) Gibbsite (001); (b) Gibbsite (001)-oleic acid-1; (c) Gibbsite (001)-oleic acid-2; (d) Gibbsite (001)-oleic acid-3; (e) Gibbsite (001)-oleic acid-4

表 1 平衡形态计算的表面能较小的主要晶面的总表面能和晶面面积百分比

Table 1 Total surface energy (E_{sur}) and area percent of main crystal face calculated by equilibrium morphology method

| hkl | (001) | | (001)-1 | | (001)-2 | | (001)-3 | | (001)-4 | |
|-----------------------------|------------------------------|----------------|------------------------|-------------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|
| | $E_{\text{sur}}/\text{a.u.}$ | Area percent/% | E _{sur} /a.u. | Area percent/% | E _{sur} /a.u. | Area percent/% | E _{sur} /a.u. | Area percent/% | E _{sur} /a.u. | Area percent/% |
| 001 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.002 5 | 33.3 | 0.001 4 | 38.35 |
| $00\overline{1}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.002 5 | 33.3 | 0.001 4 | 38.35 |
| 013 | 0.004 9 | 15.8 | 0.005 1 | 16.9 | 0.005 1 | 17.9 | 0.007 1 | 0 | 0.006 5 | 0 |
| $01\overline{3}$ | 0.004 9 | 17.0 | 0.005 1 | 18.0 | 0.005 1 | 18.5 | 0.007 1 | 0 | 0.006 5 | 0 |
| $0\overline{1}3$ | 0.004 9 | 17.0 | 0.005 1 | 18.0 | 0.005 1 | 18.5 | 0.007 1 | 0 | 0.006 5 | 0 |
| $0\overline{1}\overline{3}$ | 0.004 9 | 15.8 | 0.005 1 | 16.9 | 0.005 1 | 17.9 | 0.007 1 | 0 | 0.006 5 | 0 |

表 2 油酸在氢氧化铝(gibbsite)(001)表面计算模型生长习性的计算结果

Table 2 Calculation results of growth habit of (001) surface of super-cell gibbsite with oleic acid

| Calculation model | Relative ratio of surface area to volume | Surface area/Å ² | Volume/Å ³ | Unique number of facet |
|-------------------|--|-----------------------------|--------------------------|------------------------|
| (001) | 1.444 | 1.389915×10^3 | $2.808\ 018\times10^{3}$ | 14 |
| (001)-1 | 1.174 | 1.374397×10^3 | 3.767414×10^3 | 42 |
| (001)-2 | 1.499 | 1.863701×10^{3} | 4.121780×10^3 | 14 |
| (001)-3 | 1.533 | $1.177\ 035 \times 10^3$ | 2.000720×10^{3} | 8 |
| (001)-4 | 1.867 | 901.571 | 998.122 | 10 |

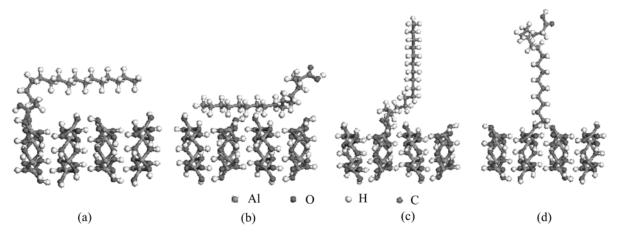


图 9 油酸在氢氧化铝(gibbsite)(100)表面上的计算模型

Fig.9 Calculation models of surface (100) of super-cell gibbsite with oleic acid: (a) Gibbsite (100)-oleic acid-1; (b) Gibbsite (100)-oleic acid-2; (c) Gibbsite (100)-oleic acid-3; (d) Gibbsite (100)-oleic acid-4

图 10 所示为各体系总能量和结合能的计算结果。图 11 所示为各体系的态密度。由图 10 可知,(100)-1和(100)-2的总能量小于(100)-3和(100)-4,说明从能量角度看,油酸分子处于"卧"式的状态较处于"立"式的状态更稳定;当油酸分子呈"立"式时,(100)-3的总能量大于(100)-4,表明油酸分子呈"立"式时,羧

基的位置对体系的稳定性有影响,羧基靠近表面的状态反而不稳定;当油酸分子呈"卧"式时,(100)-1和(100)-2的总能量差别不大。结合能的计算结果同样说明,(100)-1和(100)-2的结合能大于(100)-3和(100)-4,(100)-3的结合能最小,最不稳定。由图 11 可见,各体系的电子结构不同,态密度差别明显,油酸的存在

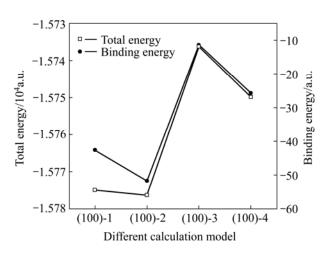


图 10 油酸在氢氧化铝(gibbsite)(100)表面的计算模型的总能量和结合能

Fig.10 Total energy and binding energy of (100) surface of super-cell gibbsite with oleic acid

改变了 gibbsite(100)表面电子结构,使 gibbsite(100)表面的最低能区和价带所在能区间出现处于较低态密度的连续能区;存在杂质时油酸分子呈"卧"式时的能隙值明显大于"立"式,油酸分子呈"立"式时,价带所在能区与空带所在能区几乎连续,能隙相当小,表面状态很不稳定。

上述表面性质的计算结果说明,油酸在氢氧化铝 (gibbsite)(100)表面上时,体系(100)-3 和(100)-4 的稳定性较低。

图 12 给出平衡形态的计算结果,图中给出的主要晶面的总表面能和晶面面积百分比。表 3 给出生长习性的部分计算结果,表中列出了比表面积、面积、体积和特征晶面数。由图 12 可知,油酸在氢氧化铝(gibbsite)(100)表面上的位置不同,体系的平衡形态存在差异;各研究体系的(001)和(001)面的表面能最小,但 gibbsite(100)、(100)-1 和(100)-2 的 001 和(001)面很难生长为稳定晶面,而(100)-3 和(100)-4 的(001)和(00-1)面则可生成稳定晶面,且(001)和(00-1)面晶面面积百分比较高。由表 3 可知,除(001)-3 外,(100)-1、(100)-2 和(001)-4 长大晶粒的体积稍大于 gibbsite(100)的晶粒体积,但差值并不大,其中(001)-4 的体积与gibbsite(100)的晶粒体积相当接近;油酸分子呈"立"式且羧基靠近表面的(100)-3 长大后体积略小与无杂质时得到的晶粒。

上述平衡形态及生长习性计算结果说明,油酸在 氢氧化铝(gibbsite)(100)表面上时,油酸分子呈"立" 式时,长大后体积接近或略小于无杂质时得到的晶粒; 呈"卧"式时的(100)-1 和(100)-2,长大后的晶粒体积大于无杂质存在的 gibbsite(100)。

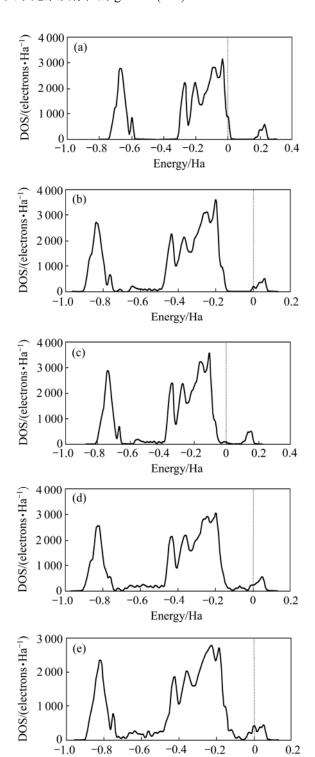


图 11 油酸在氢氧化铝(gibbsite)(100)表面计算模型的态密度

Energy/Ha

Fig.11 DOS of surface (100) of super-cell gibbsite with oleic acid: (a) Gibbsite (100); (b) Gibbsite (100)-oleic acid-1; (c) Gibbsite (100)-oleic acid-2; (d) Gibbsite (100)-oleic acid-3; (e) Gibbsite (100)-oleic acid-4

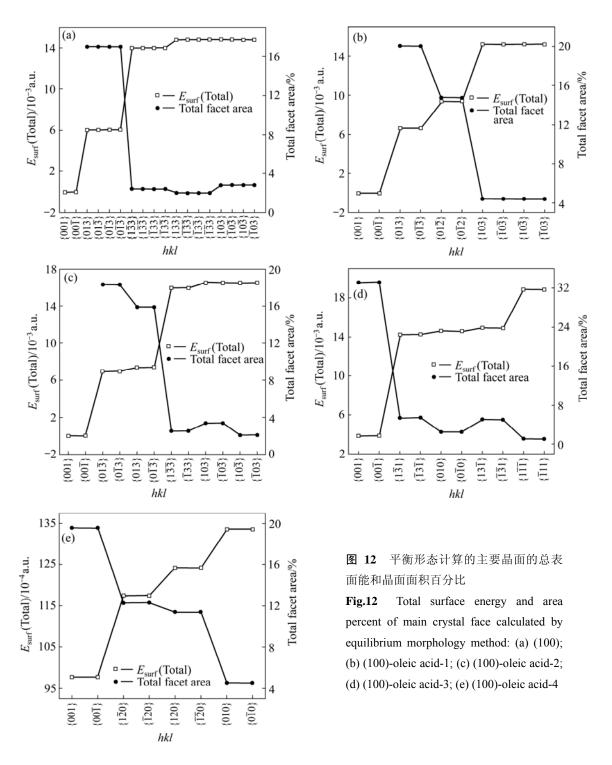


表 3 油酸在氢氧化铝(gibbsite)(100)表面计算模型生长习性的计算结果

Table 3 Calculation results of growth habit of (100) surface of super-cell gibbsite with oleic acid

| Surface | Relative ratio of surface area to volume | Surface area/Å ² | Volume/Å ³ | Unique number of facets |
|---------|--|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| (100) | 1.518 | 3.387987×10^3 | $9.910\ 542\times10^{3}$ | 32 |
| (100)-1 | 1.485 | $4.532\ 045 \times 10^3$ | $1.585\ 219\times10^4$ | 32 |
| (100)-2 | 1.511 | 4.565939×10^3 | 1.561923×10^4 | 38 |
| (100)-3 | 1.509 | 2.656867×10^3 | 6.948595×10^3 | 24 |
| (100)-4 | 1.202 | $2.870~808 \times 10^{3}$ | $1.097\ 124 \times 10^4$ | 14 |

3 结论

- 1)油酸对铝酸钠溶液的种分过程有比较明显的抑制作用:油酸的添加量越大,抑制作用越明显。经过 10~h 附聚,添加 10^{-5} 油酸中位粒径提高 $11~\mu$ m,即促进附聚;添加 10^{-4} 油酸中位粒径降低 $3~\mu$ m,即抑制附聚;添加 10^{-4} 油酸氢氧化铝产物的粒度分布呈现周期性振荡现象,且粒度分布越来越集中的趋势。实验发现了油酸对附聚、长大过程周期性振荡现象的普遍性。
- 2)油酸接近氢氧化铝(gibbsite)(001)和(100)表面时,体系总能量升高,说明油酸的存在降低了体系的稳定性;平衡形态及生长习性计算结果说明,油酸在氢氧化铝(gibbsite)(001)和(100)表面上时,油酸分子呈"卧"式时,长大后的晶粒体积大于无杂质存在的情况,而油酸分子呈"立"式时,长大后体积小于无杂质时得到的晶粒。理论计算说明了油酸的存在会促进或抑制晶体长大的实验结果。

REFERENCES

- [1] HARVEY R L. Simple reagent techniques to improve alumina processing[J]. Light Metals, 1990: 141–145.
- [2] MOODY G M, HUNTER T K, SANKEY S E, TRAN C A. Advances with chemical additives for the alumina industry[J]. Light Metals, 1991: 159.
- [3] HACHGENEI J, DUSSELDORT. Using polyglycerinces in the bayer process to increase crystal size of product. US5312603[P]. 1994–05–17.
- [4] Allied Colloids Ltd. The crystallization of alumina in bayer mother solutions. Ep631985[P]. 1995–05–04.
- [5] ROE, WILLIAM J, ROSWELL. Alumina crystal growth additive. US 5106599[P]. 1992–04–21
- [6] 陈 锋,张宝砚,毕诗文,陈玉国.阴离子油性添加剂对铝酸 钠溶液晶种分解的影响[J].东北大学学报:自然科学版,2004,25(6):606-609.
 - CHEN Feng, ZHANG Bao-yan, BI Shi-wen, CHEN Yu-guo. Effect of non-ionic oily additive on precipitate from sodium aluminate solution[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2004, 25(6): 606–609.
- [7] CALARO R. Effects of sodium oxalate on the precipitation of aluminium trihydrate from synthetic sodium aluminate liquors[J]. Light Metals, 1993: 125–133.
- [8] 薛 红. 添加剂强化拜耳法铝酸钠溶液分解[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(增刊): 415-417.

 XUE Hong. Effects of additives on the Precipitation of sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(Special): 415-417.

- [9] FAILON B K. Surface active deliquoring agents for alumina trihydrate[J]. Light Metals, 1986: 147–150.
- [10] 张 斌. 添加剂强化拜耳法种分工艺与理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2003.
 - ZHANG Bin. Study on technologies and theories of Bayer seeds precipitation from caustic aluminate solutions added with additives[D]. Changsha: Central South University, 2003.
- [11] 赵 苏, 毕诗文, 杨毅宏. 种分过程添加剂对氢氧化铝粒度 强度的影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2003, 24(10): 939-941.
 - ZHAO Su, BI Shi-wen, YANG Yi-hong. Effect of additives on particle size and strength of aluminum hydroxide decomposed with seed crystal used[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2003, 24(10): 939–941.
- [12] OWEN D, LAWRENCE J. Evaluation of downstream effect of specialty chemicals in the bayer process[J]. Light Metals, 1991: 173-176
- [13] 王熙慧,苗 喻,毕诗文,吴玉胜,杨毅宏.添加剂对高浓度 铝酸钠溶液分解过程的影响[J]. 轻金属,2007,5:12-14. WANG Xi-hui, MIAO Yu, BI Shi-wen, WU Yu-sheng, YANG Yi-hong. Effect of additives on seed precipitation of high content sodium aluminate solution[J]. Light Metals, 2007, 5:12-14.
- [14] 吴玉胜,于海燕,杨毅宏,毕诗文.添加剂对铝酸钠溶液晶种分解过程附聚及二次成核的影响[J]. 化工学报,2005,56(12):2434-2439.
 - WU Yu-sheng, YU Hai-yan, YANG Yi-hong, BI Shi-wen. Effects of additives on agglomeration and secondary nucleation in seed precipitation in sodium aluminate solution[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56(12): 2434–2439.
- [15] 周秋生,李小斌,彭志宏,刘桂华,赵清杰,吴 洁. 高浓度 铝酸钠溶液晶种分解动力学[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2004, 35(4): 557-561.
 - ZHOU Qiu-sheng, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua, ZHAO Qing-jie, WU Jie. Kinetics of seeded precipitation from sodium aluminate solution with high concentration[J]. Journal of Central South University: Natural Science, 2004, 35(4): 557–561.
- [16] 吴玉胜, 毕诗文, 佟志芳, 杨毅宏. 稳定铝酸钠溶液分解产品 氢氧化铝的粒度波动[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2006, 27(4): 422-425.
 - WU Yu-sheng, BI Shi-wen, TONG Zhi-fang, YANG Yi-hong. Stabilizing fluctuation of Al(OH)₃ particle size in seeded precipitation of sodium aluminate solution[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2006, 27(4): 422–425.
- [17] 陈 锋, 张宝砚, 毕诗文, 杨毅宏, 陈玉国. 添加剂对铝酸钠 溶液晶种分解产生 $Al(OH)_3$ 和 Al_2O_3 的影响[J]. 中国有色金属 学报, 2005, 15(12): 2054–2059.
 - CHEN Feng, ZHANG Bao-yan, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, CHEN Yu-guo. Effect of additive on Al(OH)₃ and Al₂O₃ made by seed precipitation from sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2054–2059.

(编辑 龙怀中)