文章编号：1004-0609(2013)01-0254-11

铝酸钠溶液晶种分解过程中游离碱对晶体附聚的影响

徐荣广[1,2]，王 志[1]，公旭中[1]，张 娟[1,2]

(1. 中国科学院 过程工程研究所 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室，北京 100190；
2. 中国科学院 研究生院，北京 100049)

摘 要：利用铝酸钠溶液晶种分解过程研究游离碱对晶体附聚的影响，利用 NaOH 溶液模拟游离碱环境研究 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液中的溶解−结晶性能。结果表明：游离碱对晶体附聚起抑制作用，并且抑制作用随其浓度增加而增强。由于可作为附聚粘结剂的新生细晶粒活性高，而游离碱对高活性晶粒有强烈侵蚀作用，因此晶体附聚受到抑制。晶粒溶解速率随温度、游离碱浓度、转速、晶粒活性的增大而增大。基于溶解−结晶模型并拟合实验数据发现， AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液中的溶解速率正比于游离碱浓度的 1 次方及晶体表面积的 1.5 次方。比较 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液和铝酸钠溶液中的溶解−结晶性能可知，铝酸根的存在抑制了游离碱对晶体的侵蚀作用。

关键词：铝酸钠溶液；晶种分解；附聚；游离碱；分子比
中图分类号：TF821 **文献标志码**：A

Effect of free caustic alkali on agglomeration in seeded precipitation of sodium aluminate solution

XU Rong-guang[1,2], WANG Zhi[1], GONG Xu-zhong[1], ZHANG Juan[1,2]

(1. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The effect of free caustic alkali (FC) on agglomeration of crystal was discussed through seeded precipitation of sodium aluminate solution. By simulating ambience of FC, the dissolution-crystallization performances of AlOOH and $Al(OH)_3$ in NaOH solution were investigated. The results show that the agglomeration is inhibited by FC, and the inhibitory effect becomes stronger with increasing concentration of FC (ρ_{FC}). The crystals that freshly form in sodium aluminate solution can make small particles agglomerate as binder, and is eroded by FC, so the agglomeration of crystal is inhibited. The erosion rate of crystals increases with increasing temperature, ρ_{FC}, rotating speed and crystal particle activity. Based on dissolution-crystallization model and experimental data, it is found that the orders of erosion rate with respect to c_{FC} and crystal surface are estimated to be 1 and 1.5, respectively. The erosion of FC is inhibited by aluminate ions, which is obtained by comparing the dissolution-crystallization performances of AlOOH and $Al(OH)_3$ in NaOH solution with those in sodium aluminate solution.

Key words: sodium aluminate solution; seeded precipitation; agglomeration; free alkali; molar ratio

铝酸钠溶液晶种分解是拜耳法的核心工序，产品砂状化成为冶金级氧化铝的发展方向[1]，制备砂状氧化铝须先获得砂状氢氧化铝[2]。晶体生长和附聚促进氢氧化铝的砂状化，而二次成核、晶体的破裂及磨蚀

基金项目：国家自然科学基金资助项目(50704030)；国家科技支撑课题资助项目(2012BAF03B01)
收稿日期：2012-02-13；**修订日期**：2012-06-18
通信作者：王 志，研究员；电话：010-82544818；E-mail: zwang@mail.ipe.ac.cn

导致晶粒细化[3]。由晶体附聚引起的晶粒尺度变化远大于晶体生长所造成的，并且附聚对晶粒胶结性能及产物强度有着决定性影响[4−6]。因此，为了获得粒度大、强度好的砂状氢氧化铝，必须强化附聚[7]。

附聚是结晶过程中晶粒碰撞聚集并粘结在一起成为牢固附聚体的现象[8]。许多研究者发现，工艺参数[8−10]、不同阳离子[11]、晶种[12]、添加剂[6]对铝酸钠溶液分解过程中晶体附聚有不同程度的影响，同时建立了多种附聚模型[13−15]。ZHANG 等[9]认为苛碱浓度越高附聚效率越低，由于其他条件相同时，溶液过饱和度随苛碱浓度增加而降低，导致溶液分解速率下降，故附聚效率也随之下降。舒晖等[10]研究发现低温和低苛碱浓度时亚油酸促进溶液分解，而高温和中等苛碱浓度时亚油酸促进细粒子附聚。另外，由于间歇反应器中溶液组成和过饱和度的不稳定性，很难区分工艺参数与过饱和度的影响。SEYSSIECQ 等采用恒定过饱和度结晶器[16]，研究了工艺参数对晶体附聚的影响[8]，建立了粒数平衡模型并研究了晶种量对附聚动力学的影响[17]。SEYSSIECQ 等[8,16−17]认为与苛碱浓度、搅拌速率、晶种量和反应液类型相比，温度和过饱和度是更重要的因素，且高温(70 ℃)高过饱和度有利于附聚，但忽略了游离碱的影响。然而，苛碱在铝酸钠溶液中以两种形式存在：结合碱(主要是 $Al(OH)_4^-$)[18−19]和游离碱(OH^-)[20]，二者对结晶和附聚过程的影响有较大差异。上述研究结论之所以不尽相同，是因为苛碱浓度与游离碱浓度没有必然关系。因此，不考虑苛碱的存在形式，而把结合碱和游离碱对附聚的影响简化为苛碱的影响是不合理的。

PANIAS 等[20−21]对 AlOOH 晶种/铝酸钠溶液界面作用等方面进行了研究，并求解了一水软铝石的分解动力学，认为铝酸钠溶液中的游离碱是抑制 AlOOH 结晶的主要因素，且分解速率反比于苛碱浓度的 1.8 次方，正比于晶种量的 0.54 次方。但游离碱对铝酸钠溶液分解过程中晶体附聚的影响却鲜有报道。

本文作者利用铝酸钠溶液晶种分解过程，研究游离碱对晶体附聚的影响。采用 NaOH 溶液模拟游离碱环境，考察 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液中溶解−结晶性能，基于此建立模型，计算 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液中的溶解速率与游离碱浓度和晶体表面积的数学关系。并将 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在铝酸钠溶液中的溶 解−结晶情况与其在 NaOH 溶液中的进行对比，探讨游离碱对铝酸钠溶液晶种分解过程中晶体附聚的影响。

1　实验

1.1　试剂和设备

$Al(OH)_3$、NaOH 均为分析纯(北京化学试剂公司)，AlOOH(国内某氧化铝厂)为工业级。结晶器为自制外套超级恒温水浴锅的反应釜，容积为 1 L。水浴恒温振荡器为 THZ−82 型(江苏国华仪器公司)。

1.2　试验方法

铝酸钠溶液的配制：将一定浓度的 NaOH 溶液加热至 110 ℃，再加入一定量的 $Al(OH)_3$ 继续加热，使溶液温度维持在 110~120 ℃，直至 $Al(OH)_3$ 完全溶解，然后将溶液真空抽滤，最后将除杂后的铝酸钠溶液放入容器中待用。

铝酸钠溶液晶种分解试验：将试验所需浓度、分子比(Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比，α_k)的铝酸钠溶液移入结晶器中，当溶液温度升至设定值后加入晶种。每隔一段时间取样，固液离心分离并取上清液，用来滴定分析溶液中的碱和 Al_2O_3 含量。反应结束后将所得产物进行固液分离，将固体产物充分洗涤后，于 105 ℃下烘干 48 h，进行粒度、晶型和表面形貌分析。

游离碱模拟试验：将一定量干燥后的 AlOOH 或 $Al(OH)_3$(准确称量至 0.1 mg，下同，记为 m_0)置于 250 mL 的 PP 瓶中，再加入 150 mL 碱液，立即将 PP 瓶置于设定温度下的水浴恒温振荡器中进行反应。至既定时刻，采用砂芯漏斗进行过滤，再将装有产物(记为 m_1)的砂芯漏斗于 105 ℃下烘干 48 h 后，称量，所得产物(记为 m_2)进行粒度及表面形貌分析。

1.3　数据处理与分析表征

铝酸钠溶液游离碱浓度(苛碱总浓度与结合碱浓度之差)由下式表达：

$$\rho_{FC}=\rho_{Na_2O}-\rho_{Al_2O_3}/1.645=\rho_{Na_2O}\left(1-1/\alpha_k\right)=\rho_{Al_2O_3}\left(\alpha_k-1\right)/1.645 \tag{1}$$

式中：ρ_{Na_2O} 和 $\rho_{Al_2O_3}$ 分别为溶液中 Na_2O 和 Al_2O_3 的浓度，g/L。

铝酸钠溶液相对过饱和度由下式表达：

$$\sigma=(\rho_{Al_2O_3}-\rho_{Al_2O_3}^{eq})/AO_{eq} \tag{2}$$

式中：$\rho_{Al_2O_3}^{eq}$ 为一定条件下铝酸钠溶液中氧化铝的平衡浓度，g/L。

晶种系数指添加晶种的量折合成 Al_2O_3 含量与铝酸钠分解液中 Al_2O_3 含量的比值，以 R_{seed} 表示。

附聚前晶种中粒径大于 45 μm 颗粒的含量为 $\theta\rho_{Al_2O_3}R_{seed}w_1$，附聚后产物中粒径大于 45 μm 颗粒的含量为 $\theta\rho_{Al_2O_3}(R_{seed}+\eta)w_2$，附聚效率定义为

$$E=\frac{\theta\rho_{Al_2O_3}(R_{seed}+\eta)w_2-\theta\rho_{Al_2O_3}R_{seed}w_1}{\theta\rho_{Al_2O_3}R_{seed}w_1}\times100\%=$$

$$\left(\frac{R_{seed}+\eta}{R_{seed}}\cdot\frac{w_2}{w_1}-1\right)\times100\% \quad (3)$$

式中：w_1 和 w_2 为晶种和产物中粒径大于 45 μm 颗粒的质量分数，%；θ 为 $Al(OH)_3$(或 AlOOH)与 Al_2O_3 的摩尔质量之比；η 为铝酸钠溶液反应后的分解率，%。

磨损指数是表征砂状氧化铝强度的重要参数之一，在此借其量化有效附聚。根据 GB/T 6609.33—2009，磨损指数指在规定测试条件下磨损前后样品中粒径大于 45 μm 颗粒的质量分数之差与磨损前样品中粒径大于 45 μm 颗粒的质量分数之比，由下式表达：

$$I=\frac{w_b-w_a}{w_b}\times100\% \quad (4)$$

式中：I 为磨损指数，%；w_b 和 w_a 分别为磨损前后样品中粒径大于 45 μm 颗粒的质量分数，%。

游离碱模拟试验中晶体溶解量由下式表达：

$$m_d=m_0-(m_2-m_1) \quad (5)$$

晶体溶解率由下式表达：

$$R_d=(m_0+m_1-m_2)/m_0 \quad (6)$$

结晶率由下式表达：

$$R_c=(m_2-m_0-m_1)/m_0 \quad (7)$$

晶体质量变化率由下式表达：

$$R_m=(m_2-m_1)/m_0 \quad (8)$$

若 $R_m>1$，则晶体以结晶为主，宏观表现为有晶体在碱液中结晶析出，故晶体质量增加；若 $R_m<1$，则晶体以溶解为主，宏观表现为晶体在碱液中溶解，故晶体质量减少。

晶型分析采用 Dmax−2400 型 X 射线衍射分析仪(日本理学公司)，粒度分析采用 LS13320 型激光粒度分析仪(美国贝克曼−库尔特公司)，形貌分析采用 JSM 6700F 冷场发射电子扫描显微镜(日本电子公司)。

2 结果与讨论

2.1 游离碱浓度对晶体附聚的影响

2.1.1 游离碱浓度对分解率的影响

铝酸钠溶液中苛碱包括两部分：结合碱[18−19]和游离碱[20]。研究发现铝酸钠溶液中游离氢氧化钠的活度随分子比增加而增大[22]。由式(1)可知，在相同 Al_2O_3 (或 Na_2O)浓度的铝酸钠溶液中，分子比越大，游离碱浓度(ρ_{FC})越高。故可用分子比衡量相同氧化铝浓度下的 ρ_{FC}。

图 1 所示为以 AlOOH 为晶种时铝酸钠溶液的分子比与 ρ_{FC}、初始相对过饱和度(σ)以及分解率(η)的关系。由图 1 可知，分子比越低，溶液中 ρ_{FC} 越低，其初始 σ 越高，分解率亦越高。溶液的过饱和度是固−液两相之间化学势的表征，是结晶得以进行的推动力。

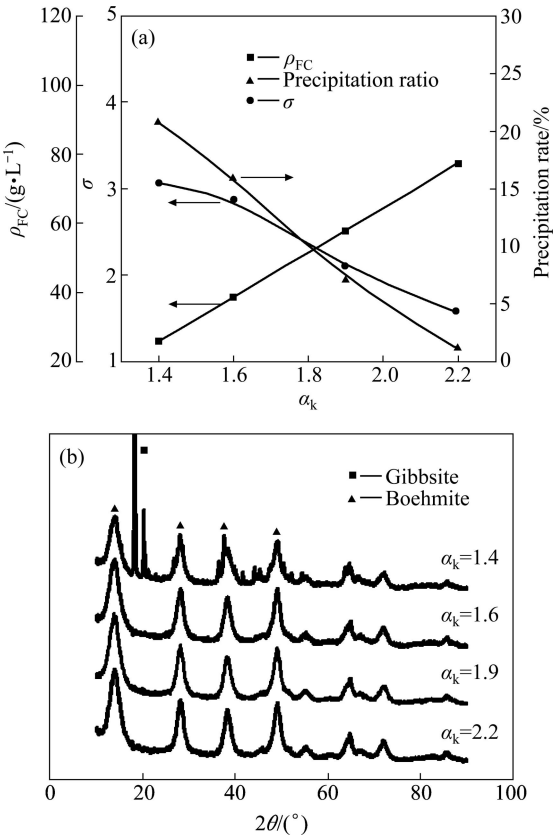

图 1 不同分子比(α_k)铝酸钠溶液中游离碱浓度(ρ_{FC})、初始相对过饱和度(σ)和分解率的关系以及分解产物的 XRD 谱

Fig. 1 Relationships (a) among concentration of free caustic alkali (ρ_{FC}), initial relative degree of supersaturation (σ) and precipitation rate of sodium aluminate solutions with different α_k, and XRD patterns (b) of products (Precipitation condition: $\rho_{Al_2O_3}$=106 g/L, R_{seed}=1.0, t=8 h, 90 ℃)

过饱和度越高，结晶推动力越大，故溶液分子比越低，分解率越高。由分解产物的 XRD 谱可知，当分子比为 1.4 时，产物为 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 的混合物，而分子比为其他值时，产物均为纯的 AlOOH。在分子比为 1.4 的铝酸钠溶液中，由于过饱和度较高，$Al(OH)_3$ 成核结晶的倾向大[23]，故即使添加的是 AlOOH 晶种，也会有部分 $Al(OH)_3$ 生成。

2.1.2　游离碱浓度对晶体粒度的影响

图 2 所示为晶种和分解产物的粒度分布。由图 2 可知，晶种为多峰分布，附聚后产物中的细粒子均有显著降低，且粒度成近单峰分布，表明在分解过程中细晶粒发生了显著的附聚现象。随着分子比增大，即 ρ_{FC} 不断增大，产物粒度分布的主峰位置左移，粒度呈细化的趋势，因此较高的 ρ_{FC} 不利于产物附聚。

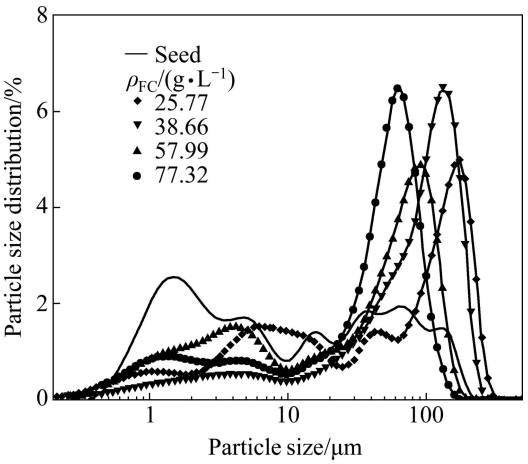

图 2　晶种和不同初始游离碱浓度(ρ_{FC})下产物的粒度分布

Fig. 2　Particle size distribution of seed and products with different initial concentrations of free caustic alkali (ρ_{FC})

2.1.3　游离碱浓度对产物附聚效率和磨损指数的影响

图 3 所示为产物附聚效率(E)和磨损指数(I)随溶液初始 ρ_{FC} 的变化。由图 3 可得出，在本试验条件下，ρ_{FC} 越大，磨损指数越大，说明产物强度随 ρ_{FC} 增大而降低。随着 ρ_{FC} 的增大，附聚效率先升高，继而下降。当 ρ_{FC}=38.66 g/L 时，附聚效率存在一个最高值(254%)，表明 ρ_{FC} 过低或过高都会使附聚效率降低。

当 ρ_{FC}=25.77 g/L 时，铝酸钠溶液初始过饱和度过高，容易发生二次成核，导致晶粒粒度变小；此外，产物中还有 $Al(OH)_3$ 析出，其晶型与 AlOOH 不同，二者之间晶体结合作用差异较大，因此不利于晶粒间发生附聚，所以导致 ρ_{FC}=25.77 g/L 的产物附聚效率低于 ρ_{FC}=38.66 g/L 的。随着 ρ_{FC} 的进一步增大，附聚效率不断降低，这可能由于附聚临界直径减小造成的。根据 STEEMSON 等[24]提出的附聚临界直径(D_c)，只有小于 D_c 的晶粒才会发生附聚。D_c 的计算式如下：

$$D_c=G^{2/3}(2.1-3.5\lg\varepsilon+1.5\lg M_T) \tag{9}$$

式中：G 为晶体生长速度，μm/h；ε 为单位体积悬浮液所消耗的功率，kW/m^3；M_T 为悬浮液中的固含物浓度，g/L。

随着铝酸钠溶液中 ρ_{FC} 增大，过饱和度降低，结晶推动力减小，所以晶体生长速度 G 减小。另外，ρ_{FC} 增大使溶液分解率降低，析出的产物减少，溶液中固含物浓度 M_T 值变小。由于 G 和 M_T 变小导致 D_c 减小，可以发生附聚的颗粒数减少，因此 ρ_{FC} 增大导致附聚效率降低。

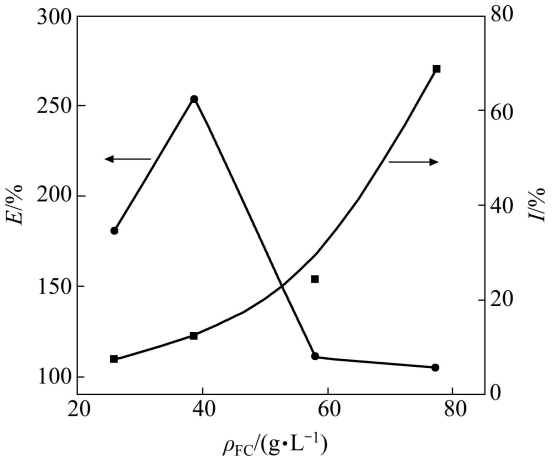

图 3　不同初始游离碱浓度(ρ_{FC})下产物的附聚效率(E)和磨损指数(I)

Fig. 3　Agglomeration degree (E) and attrition index (I) of products with different initial concentrations of free caustic alkali (ρ_{FC})

由图 1 和 3 可以看出，分子比越高及 ρ_{FC} 越低，分解率越低，新析出的物质越少，在相同晶种比的条件下，晶粒之间的粘结更松散，则产物的磨损指数增大。ρ_{FC}=38.66 g/L 的磨损指数与 ρ_{FC}=25.77 g/L 的相差很小，而 ρ_{FC}=25.77 g/L 的附聚效率远低于 ρ_{FC}=38.66 g/L 的，因此，当 ρ_{FC}=38.66 g/L 时，AlOOH 有效附聚效果更充分。随着 ρ_{FC} 从 38.66 g/L 增大到 77.32 g/L，附聚效率不断降低且磨损指数不断增大，故附聚效果越差。

另外，张江峰等[7]研究了 $Al(OH)_3$ 的附聚行为，指出分子比从 1.45 增大到 1.63 或苛碱浓度从 120 g/L 增大到 156 g/L 时(ρ_{FC} 不断增大)，$Al(OH)_3$ 的附聚效率显著降低。ZHANG 等[3]研究了铝酸钠溶液分子比对 $Al(OH)_3$ 附聚的影响，认为溶液分子比在 1.62~1.92 范围内，分子比越大(当苛碱浓度相同时，ρ_{FC} 亦越大)，

$Al(OH)_3$ 附聚效率越小；虽然当分子比为 1.41 时，附聚速率很快，但由于溶液过饱和度过高，二次成核现象严重，溶液中产生了大量细微晶粒，导致附聚效率较低。 由此可知，ρ_{FC} 越大，产物的附聚效率越低且磨损指数越大，表明游离碱对产物附聚具有抑制作用，且抑制作用随其浓度增加而增强。

2.2 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在碱液中溶解−结晶行为

为进一步研究游离碱如何抑制晶体附聚，在水浴恒温振荡器中，研究了 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在铝酸钠溶液和游离碱液中溶解−结晶行为。

2.2.1 铝酸钠溶液

实验条件：温度 70 ℃，r=200 r/min，$\rho_{Al_2O_3}$=80 g/L。当铝酸钠溶液的分子比为 1.65 时，ρ_{FC}=31.6 g/L；当分子比为 3.06 时，ρ_{FC}=100.2 g/L。图 4(a)和(b)所示分别为 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在铝酸钠溶液中的质量变化率(R_m)随时间变化情况。由图 4 可知，在较低分子比的铝酸钠溶液中，AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 的 R_m 随时间不断增大，表明有晶体不断结晶析出；但在较高分子比的铝酸钠溶液中，两者的 R_m 随时间不断减小，表明晶体不断溶解。随着溶液分子比从 1.65 增大到 3.06，ρ_{FC} 增大，铝酸钠溶液分解结晶受到显著抑制，甚至导致晶种或者结晶产物发生溶解。

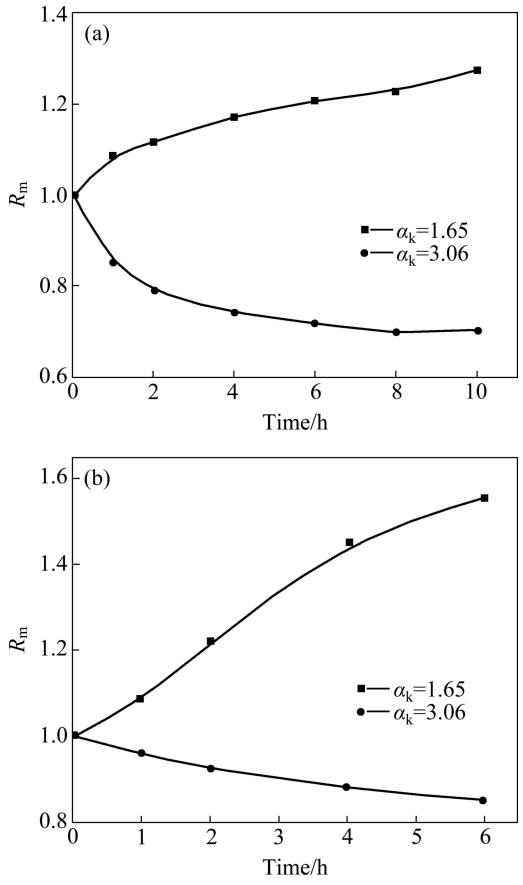

图 4 AlOOH (a)和 $Al(OH)_3$ (b)在铝酸钠溶液中的 R_m 随时间变化曲线

Fig. 4 Changing curves of R_m of boehmite (a) and gibbsite (b) with time in sodium aluminate solution

图 5 所示为反应 6 h 的 $Al(OH)_3$ 的粒度分布。由图 5 看出，随着溶液初始 ρ_{FC} 增大，$Al(OH)_3$ 产物粒度分布的主峰左移，粒度呈细化的趋势。由于在高分子比铝酸钠溶液中，存在大量游离碱，其对晶体有侵蚀作用，所以高分子比铝酸钠溶液中的 $Al(OH)_3$ 粒度远小于低分子比溶液的。图 6 所示为 $Al(OH)_3$ 在铝酸钠溶液(α_k=3.06)中反应 6 h 前后的 SEM 像。由图 6 可知，$Al(OH)_3$ 在高分子比铝酸钠溶液中反应 6 h 后，由于部分粘结剂被侵蚀，附聚体破裂产生较多小晶粒，造成粒度细化。

可见，在较高分子比铝酸钠溶液中 ρ_{FC} 较大，不仅铝酸钠溶液的分解结晶受到抑制，晶体还受到侵蚀。当结晶受到抑制时，溶液中固含率降低以及晶体生长速率降低，由式(9)可知，晶体的附聚将会受到抑制。由于二次成核可在晶体表面形成活性位点，其可作为粘结剂使晶粒附聚成较大晶粒[3]，而这些活性位点很可能被游离碱侵蚀，从而抑制了晶体附聚的发生。

2.2.2 游离碱液

在铝酸钠溶液中存在大量铝酸钠根离子，其吸附在晶种表面可能会成核结晶，从而使得游离碱对晶体附聚作用受到一定程度的影响。为避免其他离子的干扰，采用 NaOH 溶液模拟游离碱环境，在水浴恒温振荡器中，研究了游离碱对 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 晶体溶解−结晶性能的影响。

2.2.2.1 温度的影响

为研究温度对游离碱侵蚀晶体的影响，在 70 ℃和

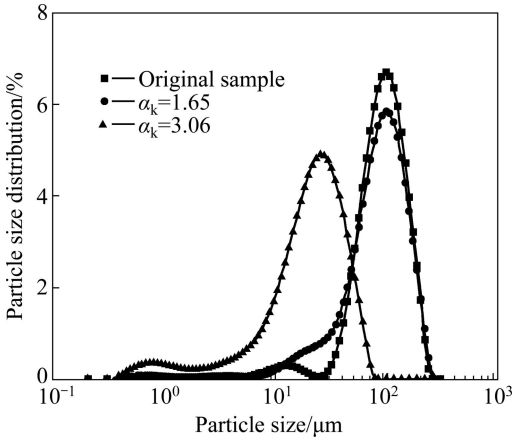

图 5 $Al(OH)_3$ 在铝酸钠溶液中反应 6 h 的粒度分布

Fig. 5 Particle size distribution of $Al(OH)_3$ in sodium aluminate solution reacted for 6 h

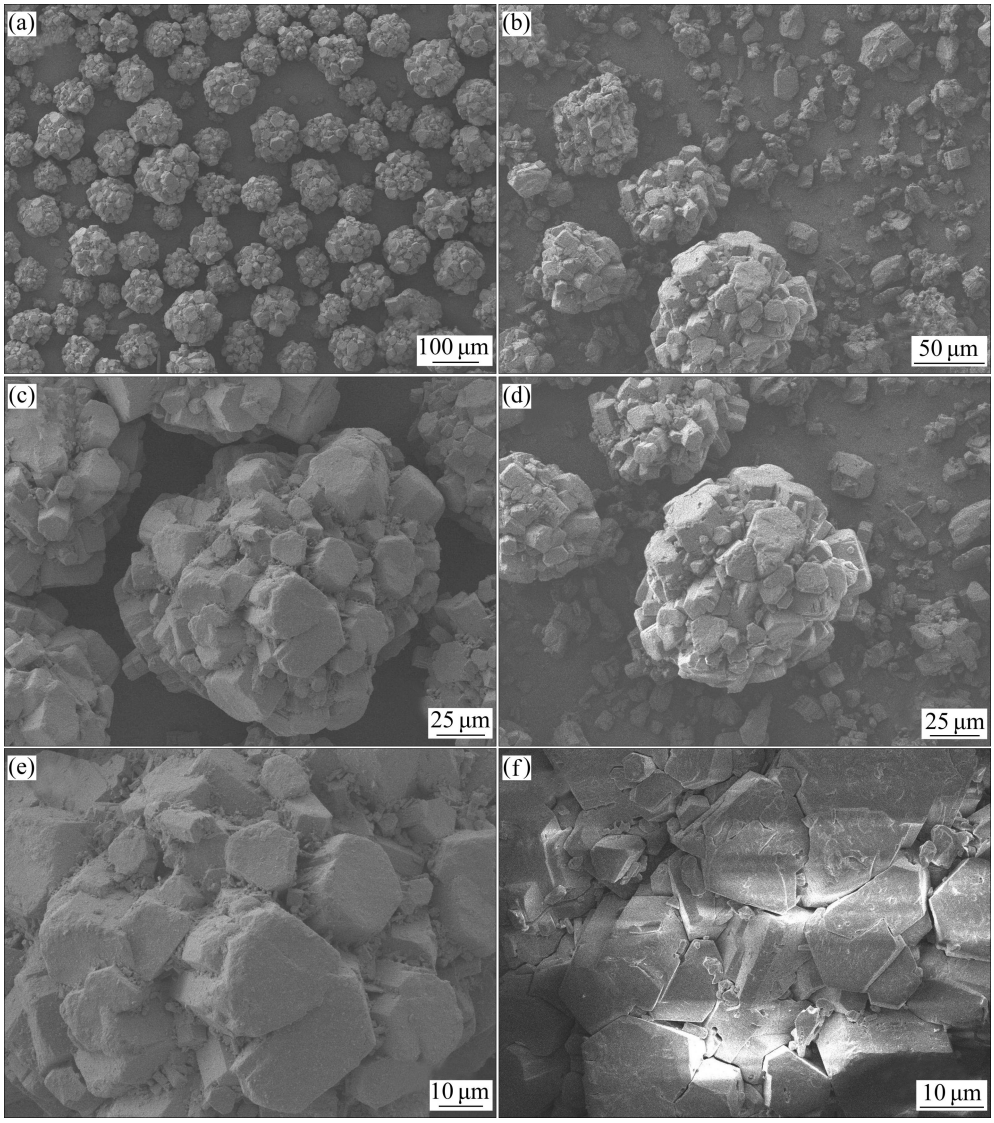

图6　$Al(OH)_3$颗粒在铝酸钠溶液(α_k =3.06)中反应6 h前后的SEM像

Fig. 6　SEM images of $Al(OH)_3$ particles:(a), (c), (e): Original sample; (b), (d), (f): Product in sodium aluminate solutions with α_k of 3.06 reacted for 6 h

90 ℃下考察了 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液中的溶解−结晶变化。实验条件：转速 r=200 r/min，ρ_{FC}=40 g/L。如图 7 所示，随着温度从 70 ℃升高到 90 ℃，AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 的溶解率(R_d) 在 0~2 h 内均显著增大，表明温度升高促进了游离碱的侵蚀作用，有利于 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 的溶解。晶体的溶解−结晶过程包括扩散传质和表面反应。式(10)和(11)分别是扩散常数和反应速率常数表达式[1]。

$$D=\frac{1}{3\pi\mu\delta}\times\frac{RT}{N} \tag{10}$$

$$k=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{11}$$

式中：D 为扩散速率常数；μ为溶液粘度；δ为扩散层厚度；N 是常数；k 为化学反应速率常数；E_a 为化学反应活化能；A 为指前因子；R 为摩尔气体常数；T 为热力学温度。

由式(10)和(11)可以看出，升高温度时，扩散速率常数和化学反应速率常数都会增大，故在较高的温度下，晶体在游离碱中溶解速率较快。

2.2.2.2　游离碱浓度的影响

AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在不同 ρ_{FC} 下的 R_d 随时间的变化如图 8 所示。实验条件：温度 70 ℃，r=200 r/min。由图 8 可知，随着 ρ_{FC} 升高，AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 的 R_d 曲线斜率变大，表明溶解速率增大。在反应初期(0~0.5h)R_d 曲线斜率较大，溶解速率较快，但随着晶

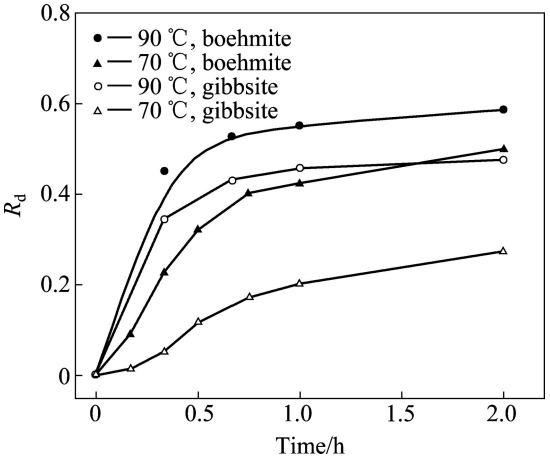

图 7 不同温度下 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液中溶解率(R_d)随时间的变化曲线

Fig. 7 Changing curves of dissolution ratio (R_d) of boehmite and gibbsite with time in NaOH solution at different temperatures

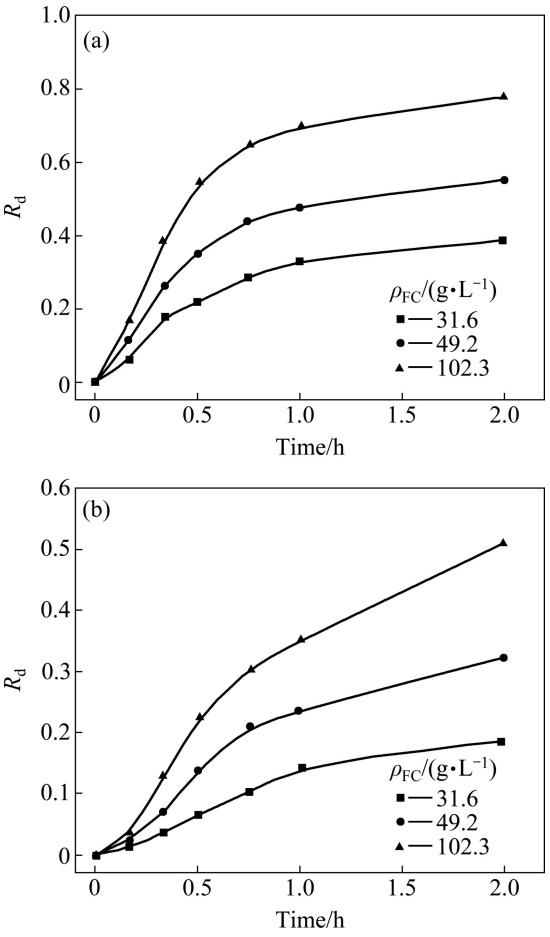

图 8 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在不同 ρ_{FC} 的 NaOH 溶液中的 R_d 随时间的变化曲线

Fig. 8 Changing curves of R_d of boehmite (a) and gibbsite (b) with time in NaOH solution with different ρ_{FC}

体不断溶解，ρ_{FC} 下降，导致 R_d 曲线变得平缓，溶解速率降低。EJIMA 等[25]认为 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 的溶出速率均与苛碱浓度成正比。ρ_{FC} 越大，溶解过程的推动力越大，则晶体溶解速率越大。图 9 所示为 $Al(OH)_3$ 在不同 ρ_{FC} 的 NaOH 溶液中获得的粒度分布。由图 9 可见，随着 ρ_{FC} 增大，粒度分布的主峰左移，表明晶体粒径变小。因此，ρ_{FC} 越大，游离碱对晶体的侵蚀作用越强，越不利于晶体粒度增大。

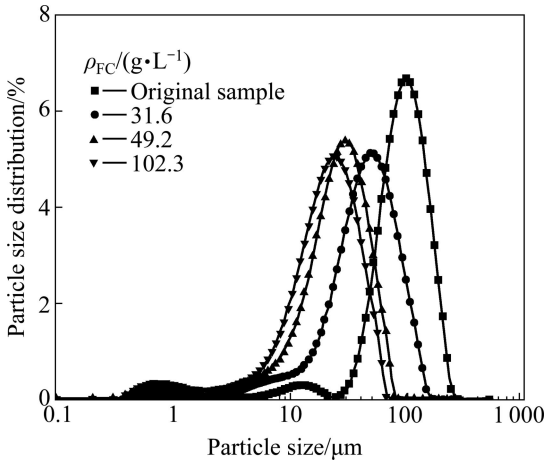

图 9 $Al(OH)_3$ 在不同浓度 NaOH 溶液中反应 2 h 的粒度分布

Fig. 9 Particle size distribution of gibbsite in NaOH solution with different concentrations reacted for 2 h

2.2.2.3 晶体粒度的影响

为了研究粒度效应，考察了不同粒度的 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液和铝酸钠溶液中的溶解−结晶性能。实验条件：温度 70 ℃，r=200 r/min，t=2 h，ρ_{FC}= 40 g/L，铝酸钠溶液分子比为 1.66。如图 10 所示，AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液中以溶解为主，在铝酸钠溶液中以结晶为主。不同粒度的 AlOOH 的 R_c 和 R_d 变化不大，这可能由于加入的 AlOOH 比表面积较大(350 m^2/g)，晶粒活性较高，不同粒度范围的晶粒性质差异性不大。总体上，$Al(OH)_3$ 的 R_c 和 R_d 随粒度的减小而增大，但 R_d 增幅更显著，表明 $Al(OH)_3$ 粒度越小，晶粒活性越大。总之，晶粒活性越高，则其溶解和结晶速率越大。

2.2.2.4 流体搅拌转速的影响

为了研究传质扩散的影响，考察不同流体搅拌转速下游离碱对 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 的侵蚀作用。实验条件：温度 70 ℃，t=2 h。不同转速下 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液中的 R_d 如表 1 所列。当转速从 100 r/min 增大到 200 r/min 时，在较低 ρ_{FC} 下的 AlOOH 溶解速率增加了近 1 倍，而在较高 ρ_{FC} 下的 AlOOH 溶解速率增加了约 3.4 倍。在 100 r/min 下，$Al(OH)_3$ 的

R_d 在不同 ρ_{FC} 下相近，而在 200 r/min 下，$Al(OH)_3$ 的 R_d 迅速增大。当转速从 100 r/min 增大到 200 r/min 时，$Al(OH)_3$ 的溶解速率在较低 ρ_{FC} 下增加了 7.6 倍，在较高 ρ_{FC} 下增加了近 13 倍。可见，转速对晶体溶解有较大影响。由式(10)可知，转速增大，扩散层厚度变小，扩散速率常数增大，传质加强，故溶解速率加快，表明该过程受扩散控制。另外，由式(9)可知，转速增大，ε 增加，D_c 变小，转速增大不利于晶体附聚。

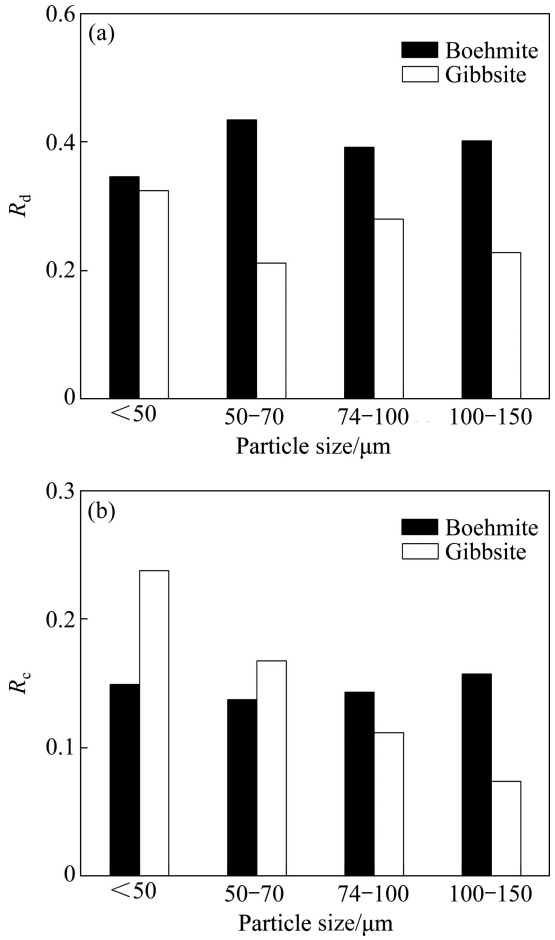

图 10　AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液中的 R_d(a)和在铝酸钠溶液中的 R_c(b)

Fig. 10　R_d of boehmite and gibbsite in NaOH solution (a) and R_c of boehmite and gibbsite in sodium aluminate solution (b)

表 1　不同转速下 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在碱液中的 R_d

Table 1　R_d of boehmite and gibbsite under different rotating speeds

Sample	Rotating speed/(r·min^{-1})	ρ_{FC}/(g·L^{-1})	R_d
AlOOH	100	40.9	0.0738
	100	100.9	0.1631
	200	40.5	0.5
	200	100.9	0.722 7
$Al(OH)_3$	100	40.9	0.031 8
	100	100.9	0.039 4
	200	40.5	0.274 9
	200	100.9	0.550 3

综上所述，游离碱不断侵蚀晶体表面，导致 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在 NaOH 溶液中不断溶解。溶解速率随温度、ρ_{FC}、晶粒活性和转速增大而增大。

2.2.3　铝酸钠溶液与游离碱液对比

对比 2.2.1 节中分子比为 1.65 的铝酸钠溶液(ρ_{FC}=31.6 g/L)与 2.2.2.2 节中模拟 ρ_{FC}=31.6 g/L 的情况可知，尽管 ρ_{FC} 相同，但 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在铝酸钠溶液中均不断结晶析出，而在 NaOH 溶液中不断溶解，表明在低分子比铝酸钠溶液中游离碱对晶体侵蚀速率小于晶体结晶速率。对比 2.2.1 节中分子比为 3.06 的铝酸钠溶液(ρ_{FC}=100.2 g/L)与 2.2.2.2 节中 ρ_{FC}=102.3 g/L 的情况可知，尽管 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在两种碱液中均溶解，但在 NaOH 溶液中溶解速率较快。由于在铝酸钠溶液中存在大量铝酸根离子，在晶种表面成核或结晶生长，抑制了游离碱对晶体的侵蚀。

综上所述，铝酸钠溶液分解结晶过程中，二次成核形成的一些细微晶粒，由于其活性高，可作为粘结剂把聚集在一起的晶粒粘结成结实的附聚体[3]。而溶液中的游离碱会对晶体有侵蚀作用，晶体活性越高，侵蚀作用越大，导致新生成的粘结剂的量减少，因此附聚效果不佳。此外，铝酸根离子的存在将会抑制游离碱对晶体的侵蚀。

2.3　游离碱抑制晶体生长模型

在铝酸钠溶液中存在大量铝酸根离子，在晶种表面被诱导二次成核或导致晶体生长，发生结晶现象；而游离碱对晶体有侵蚀作用，导致晶体溶解。这两种作用相互抑制，基于此建立溶解−结晶模型，如下式所示：

$$m(t) = m_0 + \int C_m \mathrm{d}t - \int D_m \mathrm{d}t \tag{12}$$

对式(12)求导，有

$$v(t)=C_m(t)-D_m(t) \tag{13}$$

式中：$m(t)$为 t 时刻晶体在碱液中的质量，g；m_0 为晶体的初始质量，g；$v(t)$为表观溶解−结晶速率，$C_m(t)$为结晶速率，$D_m(t)$为溶解速率，g/min。

若结晶速率 $C_m(t)$大于溶解速率 $D_m(t)$，则宏观表现为晶体从溶液中结晶，如图 4 中晶体在分子比为 1.65 的铝酸钠溶液的情况。由式(9)可知，固含物的增

加以及晶体生长速率增大将会使得晶体附聚临界直径增大，且新结晶出来的晶粒可作粘结剂，使细晶粒附聚成较粗晶粒。若 $C_m(t)<D_m(t)$，则宏观表现为晶体不断溶解，粒度变细，如图 4 中晶体在分子比为 3.06 的铝酸钠溶液的情况。然而，即使 $C_m(t)>D_m(t)$，若 $D(t)$较大，也会导致晶体表面活性位点被侵蚀，致使晶粒附聚强度不佳，甚至抑制晶体附聚，如图 3 中分子比为 1.9 和 2.2 的情况。总之，游离碱侵蚀晶体表面的活性位点，而这些起粘结作用的物质减少，导致晶体间的附聚受到抑制。

下面求解晶体溶解速率 D_m。通过 2.2.2 节中讨论可知，铝氧水合物在游离碱液中溶解−结晶性能与温度、ρ_{FC}、晶粒粒度、转动速率等因素有关，通过建立模型并进行参数计算，故可得到这些因素与溶解速率的定量关系。由于溶解结晶过程为表面化学变化过程，故溶解速率与晶粒表面积成正比；游离碱为溶解推动力，故溶解速率与 ρ_{FC} 成正比；将温度、搅拌转速等因素归到速率常数项中，故溶解速率方程可以表示为

$$D_m = k\ A_t^a \rho_{FC}^b \tag{14}$$

式中：D_m 为溶解速率，g/min；k 为速率常数，$k=A\exp(-B/T)$；A_t 为晶粒总表面积，m^2；a 和 b 为反应级数。

对式(14)两边取对数，有

$$\ln D_m=\ln k+a\cdot\ln A_t+b\cdot\ln\rho_{FC} \tag{15}$$

总表面积由下式求取

$$A_t=m_s\ S \tag{16}$$

式中：m_s 为固相铝氧水合物的质量，g；S 为固相铝氧水合物的比表面积，m^2/g，在反应时间不是太长的条件下，认为其不变。

溶液中 ρ_{FC} 由下式求取

$$\rho_{FC}=\rho_{FC,0}-m_d\phi/V \tag{17}$$

式中：m_d 为从初始时刻到该时刻溶解的铝氧水合物质量，g；ϕ 分别为 1/2 的 Na_2O 与铝氧水合物的摩尔质量之比；V 为碱液体积。

由于转速、碱液体积等不变，在温度一定的条件下 k 为常数。由已溶晶体质量 m_d 对时间 t 作图(见图 12 和 13)，拟合曲线并求导，得到 $D_m(t)$。由此得到

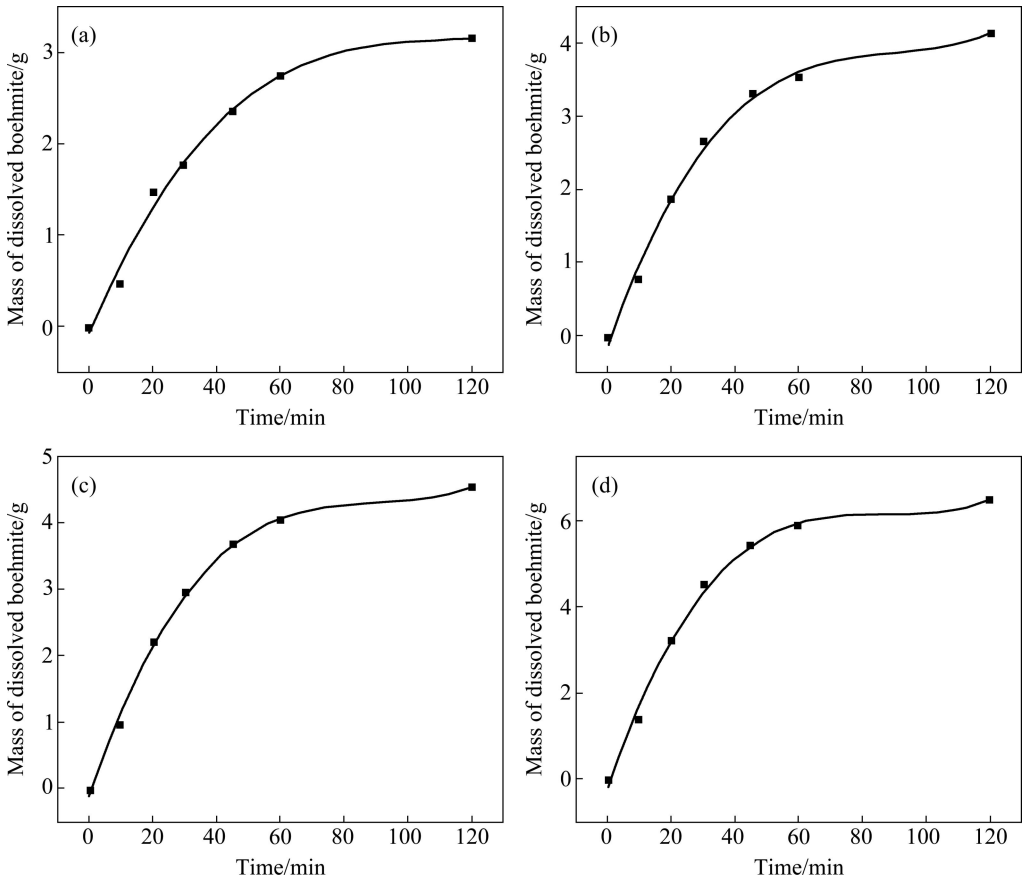

图 12 AlOOH 在不同浓度的碱液中随时间的溶解曲线

Fig. 12 Dissolution curves of boehmite with time in alkali liquor with different concentrations: (a) 31.57 g/L; (b) 40.52 g/L; (c) 49.18 g/L; (d) 102.3 g/L

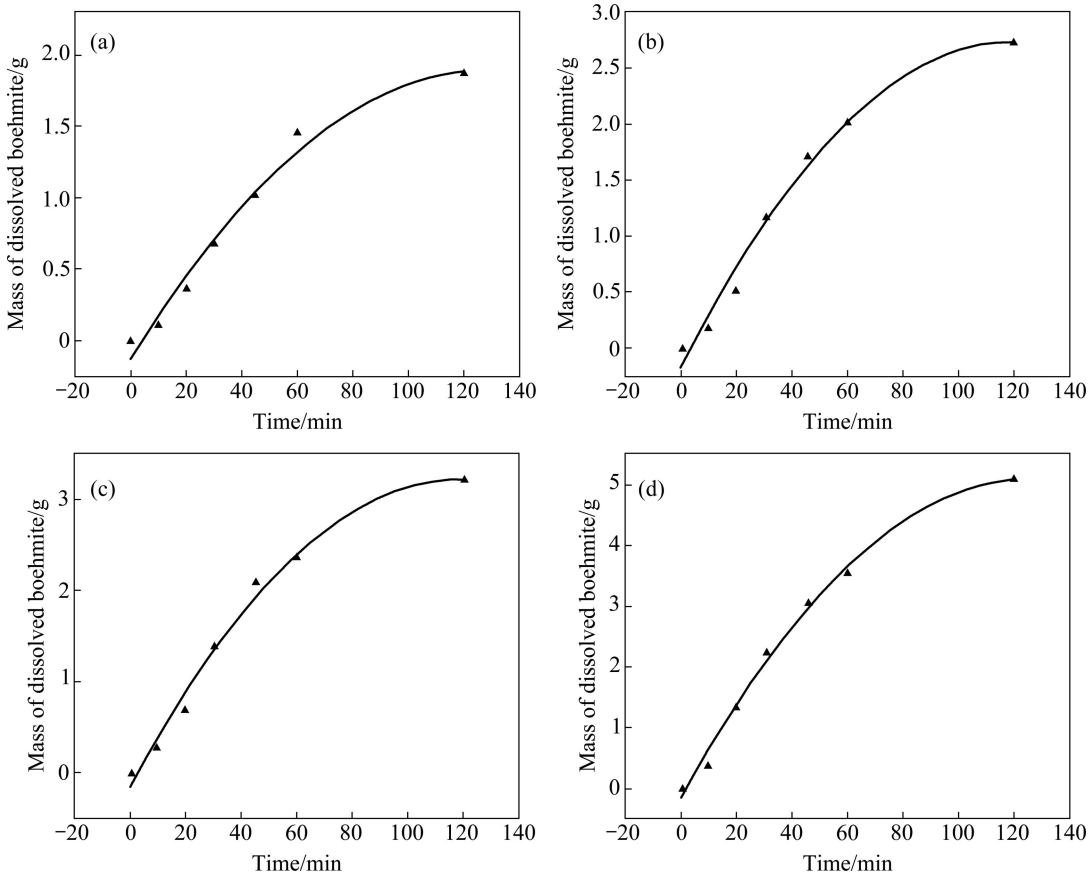

图 13　$Al(OH)_3$ 在不同浓度的碱液中随时间的溶解曲线

Fig. 13　Dissolution curves of gibbsite with time in alkali liquor with different concentrations: (a) 31.57 g/L; (b) 40.52 g/L; (c) 49.18 g/L; (d) 102.3 g/L

AlOOH 在不同浓度不同时刻下的 D_m、A_t 和 ρ_{FC} 值，采用 Origin 软件进行多重线性回归拟合，有

$\ln D_m=-18.402+1.58\ln A_t+0.99\ln \rho_{FC}$，$R^2=0.900\ 7$。故

$$D_m = 1.02\times10^{-8} A_t^{1.58} \rho_{FC}^{0.99} \tag{18}$$

同样可以得到 $Al(OH)_3$：$\ln D_m=-9.031+1.58\ln A_t+0.93\ln \rho_{FC}$，$R^2=0.899\ 0$，

$$D_m = 1.20\times10^{-4} A_t^{1.53} \rho_{FC}^{0.93} \tag{19}$$

因此，对于一水软铝石(AlOOH)和三水铝石($Al(OH)_3$)，均有 $D_m \propto A_t^{1.5}$ 且 $D_m \propto \rho_{FC}$。

3　结论

1) 铝酸钠溶液晶种分解过程中，随着游离碱初始浓度增大，游离碱对晶体附聚抑制作用逐渐增强。

2) 铝酸钠溶液晶种分解过程中，晶体表面活性位点容易受到游离碱的侵蚀，导致这些起粘结作用的物质的量减少，从而抑制了晶体附聚。

3) 在游离碱液中，游离碱不断侵蚀晶体表面，导致 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 不断溶解，晶体溶解速率随温度、游离碱浓度、晶粒活性和转速增大而增大。在铝酸钠溶液中，由于铝酸根的存在，游离碱对 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 晶体的侵蚀作用受到抑制。

4) 基于溶解−结晶模型并拟合实验数据，获得了 AlOOH 和 $Al(OH)_3$ 在游离碱液中溶解速率与游离碱浓度和晶体表面积的数学关系($D_m \propto A_t^{1.5}$ 且 $D_m \propto \rho_{FC}$)。

REFERENCES

[1]　毕诗文, 于海燕. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 34−46, 184−186.
BI Shi-wen, YU Hai-yan. Alumina production process [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 34−46, 184−186.

[2]　LI Yan, ZHANG Yi-fei, YANG Chao, ZHANG Yi. Precipitating sandy aluminium hydroxide from sodium aluminate solution by the neutralization of sodium bicarbonate [J]. Hydrometallurgy,

2009, 98: 52−57.

[3] ZHANG Bin, CHEN Qi-yuan, LI Jie, YIN Zhou-lan. Effects of temperature and initial molar ratio of Na_2O to Al_2O_3 on agglomeration of fine $Al(OH)_3$ seed in synthetic Bayer solution [J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15(6): 786−790.

[4] VEESLER S, BOISTELLE R. About supersaturation and growth rates of hydrargillite $Al(OH)_3$ in alumina caustic solutions [J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 130(3/4): 411−415.

[5] CHEN Jin-qing, ZHANG Ping-min, GAN Guo-yao, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan. Kinetics of crystal growth on seeded precipitation of sodium aluminate solutions with new device [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(4): 824−828.

[6] PAULAIME A M, SEYSSIECQ I, VEESLER S. The influence of organic additives on the crystallization and agglomeration of gibbsite [J]. Powder Technology, 2003, 130: 345−351.

[7] 张江峰, 李旺兴, 尹周澜, 陈启元. 铝酸钠溶液晶种分解附聚过程主要影响因素研究[J]. 轻金属, 2004(9): 17−26.
ZHANG Jiang-feng, LI Wang-xing, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan. Study of agglomeration during the precipitation of sodium aluminate sodium [J]. Light Metal, 2004(9): 17−26.

[8] SEYSSIECQ I, VEESLER S, BOISTELLE R, LAMERANT J M. Agglomeration of gibbsite $Al(OH)_3$ crystals in Bayer liquors: Influence of the process parameters[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(12): 2177−2185.

[9] ZHANG Jiang-feng, YIN Zhou-lan, LI Wang-xing, YIN Jian-guo. Influence of the process conditions on agglomeration during the seeded precipitation of sodium aluminate solution [J]. Light Metals, 2005: 215−217.

[10] 舒 晖, 陈启元, 尹周澜. 亚油酸影响铝酸钠溶液晶种分解附聚过程的研究[J]. 轻金属，2009(6): 22−26.
SHU Hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Study on the seeded precipitation of sodium aluminate solution with linoleic acid as additive [J]. Light Metal, 2009(6): 22−26.

[11] PRESTIDGE C A, AMETOV I. Cation effects during aggregation and agglomeration of gibbsite particles under synthetic Bayer crystallisation conditions [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 209(4): 924−933.

[12] CHEN Qi-yuan, YIN Jian-guo, YIN Zhou-lan. Effect of mechanically activated seeds on the agglomeration process of supersaturated sodium aluminate liquors [J]. Light Metals , 2007: 157−161.

[13] ILIEVSKI D, LIVK I. An agglomeration efficiency model for gibbsite precipitation in a turbulently stirred vessel [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(6): 2010−2022.

[14] LIVK I, ILIEVSKI D. A macroscopic agglomeration kernel model for gibbsite precipitation in turbulent and laminar flows [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(14): 3787−3797.

[15] 刘吉波, 王亚东, 刘志明, 李旺兴. 氧化铝生产种分附聚过程的粒度变化模型[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(S1): 215−218.
LIU Ji-bo, WANG Ya-dong, LIU Zhi-ming, LI Wang-xing. Model of particle size distribution model on agglomeration process of seeded precipitation during alumina production [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(S1): 215−218.

[16] SEYSSIECQ I, VEESLER S, BOISTELLE R. A non-immersed induction conductivity system for controlling supersaturation in corrosive media: The case of gibbsite crystals agglomeration in Bayer liquors [J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 169(1): 124−128.

[17] SEYSSIECQ I, VEESLER S, MANGIN D, KLEIN J P, BOISTELLE R. Modelling gibbsite agglomeration in a constant supersaturation crystallizer [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(23): 5565−5578.

[18] GERSON A R, RALSTON J, SMART R S C. An investigation of the mechanism of gibbsite nucleation using molecular modelling [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 110(1): 105−117.

[19] CHEN Qi-yuan, LI Jie, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min. Decomposition of supersaturated sodium aluminate solution [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(3): 649−655.

[20] PANIAS D. Role of boehmite/solution interface in boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions [J]. Hydrometallurgy, 2004,74: 203−212.

[21] SKOUFADIS C, PANIAS D, PASPALIARIS I. Kinetics of boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions [J]. Hydrometallurgy, 2003, 68: 57−68.

[22] 陈念贻, 柳妙修, 周佩芳. 铝酸钠溶液中 NaOH 活度的测定[J]. 轻金属, 1993(2): 22−23.
CHEN Nian-yi, LIU Miao-xiu, ZHOU Pei-fang. Measurement of activity of NaOH in sodium aluminate solution [J]. Light Metal, 1993(2): 22−23.

[23] 曾纪术, 尹周澜, 陈启元. 过饱和铝酸钠溶液的分解机制[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(S1): 143−147.
ZENG Ji-shu, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan. Decomposition mechanism of supersaturated sodium aluminate solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(S1): 143−147.

[24] STEEMSON M L, WHITE E T, MRASHALL R J. Mathematical model of precipitation section of a Bayer plant [J]. Light Metals, 1984: 237−253.

[25] EJIMA T, SHIMAKAGE K, AGATSUMA K. A kinetics study on the leaching reaction of gibbsite, boehmite and bauxite ores in sodium hydroxide solutions [J]. Light Metal, 1980(2): 98−105. (in Japanese)

(编辑 何学锋)