

分类号

UDC

密级

编号

中南大学

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目：铝酸钠溶液电导在线跟踪仪的开发与应用

学科、专业：冶金物理化学

研究生姓名：张立川

导师姓名：陈启元 教授, 尹周澜 教授

摘 要

对不加晶种的均相成核过程动力学规律的研究, 将为解释过饱和铝酸钠溶液分解机理提供更为重要、更为直接的实验依据, 由于研究手段的限制, 目前对此一研究仍显得相当困难。一般通过对成核前后溶液浊度、浓度、电导等性质的变化来测定反应诱导期, 并与经典的均相成核理论相结合, 获得过程动力学信息。

本文采用电导测量技术, 结合溶液均相成核理论, 研制开发了铝酸钠溶液电导在线跟踪仪, 通过在线检测 $T_1=323\text{ K}$, $T_2=328\text{ K}$ 和 $T_3=333\text{ K}$ 三种温度下, 苛性比 $\alpha_k \approx 1.33$, 苛性钠浓度 $Na_2O_k=50\sim 110\text{ g/L}$ 的过饱和铝酸钠溶液均相成核过程中溶液电导随时间变化规律, 确定反应诱导期, 进而进行相关理论计算, 得出反应过程的基本规律。

研究得到实验条件下, 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程中的表观反应级数 $n \approx 6\sim 8$, 表观反应活化能 $E_a=50.2\text{ kJ/mol}$, 固-液界面能 $\gamma \approx 34\sim 35\text{ mJm}^{-2}$; 临界成核半径 $r_c \approx 1.5\sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ 。计算结果表明铝酸钠溶液成核过程为单纯的均相反应机制, 且成核速率与溶液相对过饱和度存在较强的依赖关系, 整个成核过程属化学控制过程。

研究计算结果与现有文献结果相吻合, 表明该套仪器既满足铝酸钠溶液均相成核研究过程所要求的精度和准确度, 又避免了常规检测方法精度不够, 新型多种仪器联用法设备要求高、操作繁冗的缺点, 因此, 该套仪器在溶液均相成核动力学研究领域具有很好的应用价值。

关键词: 铝酸钠溶液, 均相成核, 电导仪, 电导电极, 在线检测

ABSTRACT

The study of unseeded precipitation of supersaturated caustic solution is necessary for the investigation of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystallization mechanisms. Due to the limitation of experimental methods, determination of the critical stable nucleus size, interfacial tension, the order of nucleation remains elusive. Classical homogeneous nucleation theory is employed to describe the kinetics of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ nucleation related with induction period, which is detected by traditional solution methods such as turbidity, conductivity, concentration and so on.

Homogeneous nucleation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals from synthetic, optically clear caustic aluminate solution has been investigated with the application of a novel online conductivity analyzer and conductometric detection cell. Unseeded, isothermal, batch crystallization experiments were performed at 323K, 328K, 333K and solution ratio of $\text{Na}/\text{Al}=1.33$ with Na_2O_k concentration in the range of 50~110 g/L.

The homogeneous nucleation induction period was detected. The nucleation kinetics showed a seventh-order dependence upon Al_2O_3 relative supersaturation and a strong temperature effect. Activation energy of 50.2 kJ/mol and interfacial energy of 35 mJ/m², the critical nucleus size of 1.5~2.0 μm , agreed well with literature. The Gibbs free energy change of critical nucleus was also observed. The research suggests that the mechanism nucleation is homogeneous and chemical reaction controlled.

It is pertinent to note that this self-made conductivity analyzer and conductometric detection cell are highly sensitive for detecting the formation of crystals, and are well suited for determining the induction period of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystallization with high efficiency when compared with traditional solution methods.

KEY WORDS: Sodium aluminate solution, homogeneous nucleation, conductivity analyzer, conductometric detection cell, online

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	II
目 录.....	III
第一章 文献综述.....	1
1.1 前言	1
1.2 铝酸钠溶液结构性质	2
1.3 铝酸钠溶液结晶机理	3
1.4 铝酸钠溶液均相成核理论	5
1.5 铝酸钠溶液均相成核研究方法	8
1.6 本课题提出	10
第二章 电导在线跟踪仪设计.....	12
2.1 总体设计方案	12
2.1.1 基本原理.....	12
2.1.2 设计目标.....	12
2.1.3 设计框架.....	13
2.2 电导式传感器设计	14
2.2.1 电导基本概念.....	14
2.2.2 溶液电导的测定.....	15
2.2.3 铝酸钠溶液电导传感器设计.....	16
2.3 铝酸钠溶液电导在线跟踪仪设计	18
2.3.1 硬件配置.....	18
2.3.2 软件开发.....	19
2.4 仪器说明	25
2.4.1 设计成果.....	25
2.4.2 仪器操作方法.....	25
第三章 铝酸钠溶液均相成核过程研究.....	26
3.1 实验方案.....	26
3.1.1 研究目的.....	26
3.1.2 研究体系.....	26
3.1.3 研究原理.....	26
3.2 仪器与药品.....	27
3.2.1 主要仪器.....	27

3.2.2 主要试剂.....	27
3.2.3 实验装置.....	28
3.3 溶液制备与分析	28
3.3.1 标准溶液配制.....	28
3.3.2 铝酸钠溶液配制.....	30
3.3.3 铝酸钠溶液分析.....	30
3.3.4 铝酸钠溶液均相成核过程实验.....	31
3.4 反应过程诱导期	32
3.5 固-液界面能	34
3.6 临界成核半径	37
3.7 临界成核功	38
3.8 临界成核分子数	39
3.9 表观成核反应级数	40
3.10 表观活化能	42
3.11 小结	42
第四章 结 论.....	43
参考文献.....	44
附录 源程序清单	51
致 谢.....	80
攻读硕士学位期间主要研究成果.....	81

第一章 文献综述

1.1 前言

金属铝于1808年被发现, 1854年人们通过钠还原法仅获得了几克金属铝^[1], 1886年美国的霍尔和法国的埃鲁特同时发明了熔盐电解法制取金属铝生产工艺^[2], 1888年德国卡尔·拜耳发明了苛性碱化学浸出法提取氧化铝生产工艺^[3]。这些生产工艺的发明, 才真正标志着铝工业的诞生。一百多年以来, 铝工业通过工艺、设备、效能以及规模的渐进式改进和发展, 工业体系日趋完善, 对世界文明和发展做出了重要贡献。现代铝工业是具有资源、能源、资金、技术密集型特点的重要基础原材料产业, 主要包括氧化铝、电解铝、铝加工三大组成部分^[3-5]。

氧化铝工业生产的发展和需求, 使铝酸钠溶液结构分解机理和分解动力学研究得到了充分的重视, 但由于工业应用浓度范围的碱性铝酸钠溶液体系十分复杂, 目前还有许多问题需要深入研究和解决。自拜耳法诞生百余年来, 依据经验改善和强化铝酸钠溶液分解已经走到了极限。铝酸钠溶液分解过程一系列问题难于解决的根本原因在于铝酸钠溶液本身迥异于一般过饱和无机盐溶液的特殊复杂性和稳定性, 铝酸根离子本身、铝酸根离子之间以及铝酸根离子与介质之间的相互作用同样复杂^[2, 6-8], 只有解释和掌握铝酸钠溶液结构性质及其分解动力学的本质规律, 才能为提高氧化铝生产效率、改善氧化铝生产质量提供可靠的理论依据。以往众多的研究更多地关注铝酸钠溶液的加晶种分解过程, 忽略了溶液自发分解规律的研究, 而铝酸钠溶液的自发分解过程更能反映溶液分解的本质规律。

多年来许多科研工作者从基础理论出发, 不断改进研究方法, 特别是通过建立微观和宏观理论模型, 改进检测分析方法, 对过饱和铝酸钠溶液性质及其结晶过程的本质规律进行了广泛而深入的研究。对铝酸钠溶液结构与分解动力学机理的有关文献进行统计可以发现, 在氧化铝工业生产不断发展的过程中不断出现的新现象和新问题, 对铝酸钠溶液理论研究提出新的要求, 这些新现象的解释和新问题的解决, 又依赖于理论和实验研究方法的不断改进和发展, 氧化铝生产研究的发展离不开相关研究方法和检测分析设备的发展。研究思想的科学性、研究方法的正确性、实验设备的精确性等决定了研究结果的可靠性。自上个世纪五十年代至今, 氧化铝生产工艺研究和实验理论基础研究一直沿着从经验到理论、从定性到定量、从人工到自动、从宏观到微观的发展方向, 研究方法也经历了从一种仪器到多种设备联用、从人工取样到自动分析、从实验研究到理论模拟的发展过程。氧化铝工业生产研究和实验研究的发展, 客观上要求研究者们不断改进研究手段和实验设备。

1.2 铝酸钠溶液结构性质

铝酸钠溶液是真溶液还是胶体，铝酸根离子基本形态是 AlO_2^- 还是 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ，一直是人们争论不休的问题，从目前的研究结果来看，铝酸钠溶液属于结构比较复杂的真溶液。

铝酸钠溶液与一般电解质溶液有很大差别，如密度、粘度、电导率和饱和蒸汽压等理化性质与组成的关系曲线具有明显的特殊性，在其分解过程中，铝酸钠溶液又处于不断变化的状态，准确掌握铝酸钠溶液的结构比较困难。近年来，在传统的电化学、物理化学等常规测试手段之外，采用了大量的如红外线吸收光谱、紫外线吸收光谱、拉曼光谱、核磁共振、X射线和超声波谱法等现代研究方法^[9-25]，可以直接近似判断离子结构，使铝酸钠溶液结构研究取得了重大进展。通常所说的铝酸钠溶液结构，指的是铝酸根阴离子的组成及结构，并且包括它们彼此之间及其和溶剂之间的相互作用，铝酸钠溶液的结构和性质是研究铝酸钠溶液分解过程的基础。目前的研究表明，铝酸钠溶液虽为真溶液，但离子以多种复杂的状态存在，受温度、浓度和溶液苛性比的影响，这些离子之间又会发生相互转换。

Huixin Li, T. J. Soar 等^[26-28]采用光散射谱研究表明，铝在铝酸钠溶液中的存在形式受 NaOH 浓度的影响，当溶液中 NaOH 的浓度 $<1.00 \text{ mol/L}$ 时，溶液结构中存在 Keggin 离子群，该离子群结构为^[29-31]：中心一个四面体含铝离子，周围被 12 个八面体含铝离子包围，通常可以表示为 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{36-x}]^{31-x}$ 、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 等形式。

而在中等浓度和高浓度范围内，铝酸钠溶液结构相对复杂。从铝酸根离子的聚合程度可以分为单离子体、二聚体和三聚体等。J. Y. Bottero 等^[30]采用红外光谱、拉曼光谱、散射光谱、电导法、核磁共振等方法研究表明，对于溶液苛性比小于 2.5，NaOH 浓度在 1~10 mol/L 之间的铝酸钠溶液，主要成分为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 、 AlO_2^- 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \cdot (\text{OH})^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]_2^{2-}(\text{OH})^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]_6^{6-}$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^- \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 等离子，而 Andrea R. Gerson^[32]、Gale Julian D. ^[33]采用半经验的分子模型方法推测出，在中高等浓度铝酸钠溶液中，还可能有 $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4^-$ 存在。

随着现代实验研究方法如红外、紫外、拉曼光谱以及核磁共振谱的采用，对于典型的拜尔溶液(NaOH 浓度 3~6mol/L，苛性比 1.15~1.37)，即中等浓度的过饱和铝酸钠溶液，铝酸根离子主要存在形态为 S_4 对称的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 这一观点已经得到广泛认可，但对主体铝酸根离子的结构性质、介质环境对主体铝酸根离子和反应特性的影响，仍缺乏足够的研究。

1.3 铝酸钠溶液结晶机理

虽然拜耳法氧化铝生产工艺已有百余年的历史,然而关于过饱和铝酸钠溶液分解机理,一直未曾有清晰的轮廓。随着测试分析技术的进步和各种理论研究手段不断引入,对铝酸钠溶液分解机理的研究逐步从宏观性质的测试推导转而应用实时跟踪技术和理论计算,进行微观层次的深入研究。多年来,国内外学者利用 Raman、IR、UV、NMR、XRD、SEM、TEM等检测手段,配合量子化学和分子动力学等理论方法,对铝酸钠溶液的物理化学性质、光谱性质等进行了大量的研究。

Moolenaar^[34]和陈念贻^[35]在铝酸钠溶液结晶机理方面的研究一直备受关注; Parkinson等^[17-19, 33, 36-39]基于PBC理论、仲维卓等^[40, 41]基于负离子配位多面体理论针对过饱和铝酸钠溶液分解机理的研究也取得了一定的进展。但是大多数所谓的“机理研究”更多关心的是成核、生长、附聚的物理学基础,关于溶液分解微观动力学的研究也很少,有的甚至不能成为严格的动力学机理研究。

无论过饱和铝酸钠溶液如何复杂多变,溶液中铝酸根离子的基本构型为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 四面体。然而氢氧化铝中Gibbsite和Bayerite(即 γ 和 α 型 $\text{Al}(\text{OH})_3$)的基本结构单元均为 $\text{Al}(\text{OH})_6$ 八面体,因此,从过饱和铝酸钠溶液中析出氢氧化铝的过程,不同于物理结晶过程和一般溶液结晶过程。铝酸钠溶液的分解本质上是从铝酸钠溶液中析出氢氧化铝固体的过程,是化学反应结晶过程,其中必然经历 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 四面体向 $\text{Al}(\text{OH})_6$ 八面体的转化过程,针对这一问题,1985年Van Straten^[42]首次提出氢氧化铝从碱性环境中析出时存在铝酸根离子转化为生长基元中间态的问题,2000年Fleming^[20]等再次指出,揭示强碱环境中氢氧化铝生长基元的结构特点是揭示过饱和铝酸钠溶液分解机理的一个关键问题。

按照生长基元理论,从宏观的角度分析,晶体析出过程包含组成晶体单元的母相从低秩序向高度有序的晶相转变过程;从微观的角度分析,铝酸钠溶液均相成核是一系列可逆的生长基元反应过程^[41],根据结晶化学的观点,该反应过程包括:基元的生成、基元在生长界面的吸附、基元在界面上运动、基元在界面上结晶或脱附等过程。生长基元的基本结构单位一旦生成到一定浓度,则相互结合形成有利生长基元,这种结合过程一般视为可逆的链式反应,当有利基元的单元数较少时,不能称其为是一个有明确边界的新物相,当有利基元的单元数增大至某种限度,可称为晶胚,大多数晶胚的寿命很短,有可能继续长大,也有可能分解成有利基元或单个的基元结构单位,根据溶液过饱和度不同,晶胚长大到一定大小时,与溶液建立热力学平衡,晶核由此产生,溶液变成为非均相,但是晶核处于界稳状态,晶核失去一些生长基元则成为晶胚,甚至成为基本的生长基元结构单位;如果晶核获得一些生长基元,则生长成为稳定的晶核,继续长大,直至

成为氢氧化铝晶体，其过程如图1-1所示。

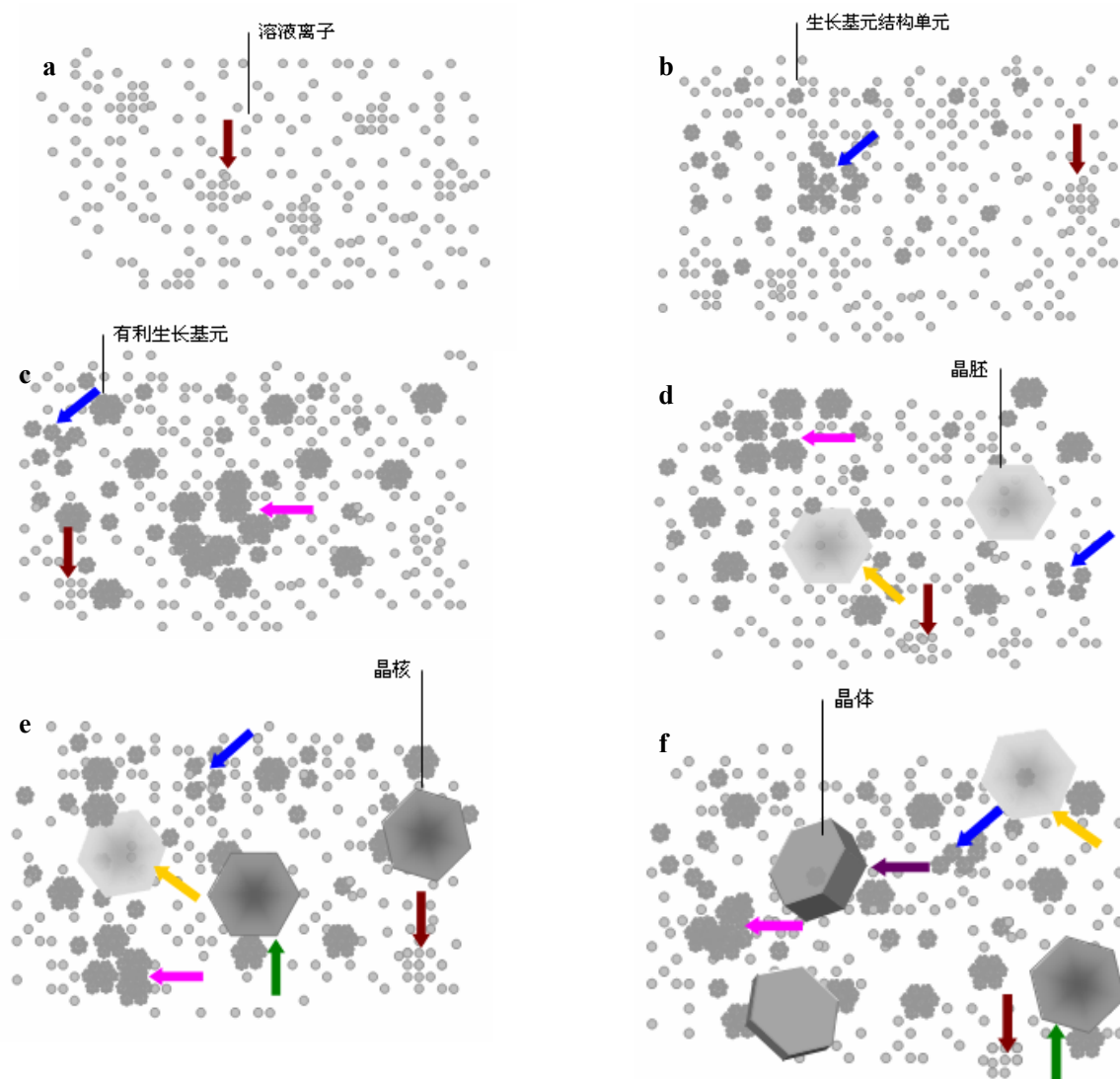


图1-1 过饱和铝酸钠溶液自发成核基元过程示意图(以gibbsite型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为例)

—→ 溶液离子的附聚和碰撞； —→ 生长基元的基本结构单元； —→ 有利生长基元的附聚； —→ 晶胚的生长； —→ 晶核的形成； —→ 晶体的长大

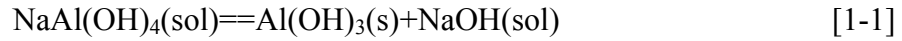
1999年，James A. Counter等^[43]采用cryo-TEM(cryovitrification-transmission electron microscopy)技术研究了65℃下，苛性比为1.37，NaOH浓度为4~6mol/L的过饱和铝酸钠溶液在不加晶种条件下的初期成核、长大过程，获得溶液结构的转化和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结晶核形成过程的TEM图像。作者将定时采集的铝酸钠溶液试样强制快速冷却，使其形成超冷液体，由于降温速度极快(105 K/s)，作为溶剂的水没有足够的时间冷凝成冰，而是形成超冷态的玻璃体，然后采用透射电镜等技术对溶液结构进行分析。该方法的优点在于能够尽可能保证取样时的溶液结构保持“静态”，从而为铝酸钠溶液分解机理研究提供可视化的数据信息。研究表明，

在晶核出现之前，溶液结构发生了逐步的变化：(1)由 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 单体或其二聚体、三聚体等基本粒子形成生长基元；(2)生长基元之间相互作用，形成体积更大、密度更高、更具结构性的前驱体；(3)前驱体的进一步聚合形成临界结晶核直至形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体。Lippincot E. R.等^[9, 24, 44]采用和红外光谱技术，也获得类似的结果。

T.J. Soar等^[22]根据过饱和铝酸钠溶液静态光散射研究结果指出，氢氧化铝的析出可能经历了两种过程，在中、高浓度溶液中，由某种形式的铝酸根离子聚合得到晶核，并使晶核长大；而在较低过饱和度的溶液中，晶核附聚使晶体颗粒增大，固-液界面性质在成核和长大过程中起着重要的作用。

1.4 铝酸钠溶液均相成核理论

铝酸钠溶液的分解本质上是从铝酸钠溶液中析出氢氧化铝固体的过程，是一个化学反应过程，同时溶液导电性质相应发生变化。分解反应宏观过程可表示为



根据经典的成核理论^[45-47]，结晶过程最早期的阶段称为晶核形成阶段。这个阶段非常难于观察到，但是又特别重要，因为这个阶段决定了余下的几个阶段的过程。在一级相变过程中晶核形成就是一个新状态的出现，在这个过程中，对于晶核形成总是存在着一个“自由能垒”，因为生成一个新的分界面需要耗费掉自由能。自由能变是一个热力学数量的概念，反映了在这个过程中需要耗费掉能量。体积较小的粒子因为比表面积较大，耗费的自由能比较多，所以体积较小的微晶必须达到一定的尺寸即临界粒径以后才可以在状态转变过程中发展变大，这个尺寸的粒子称为临界晶核。

成核过程的驱动力是溶液体系的过饱和度，成核速率由结晶过程中溶液体系的吉布斯自由能变化 $\Delta \mu$ 决定， $\Delta \mu$ 通常的计算公式为

$$\Delta \mu = \nu k T \ln(\sigma + 1) = \nu k T \ln S \quad [1-2]$$

ν -1mol 晶体溶解在溶剂中产生的离子数； k -波尔兹曼常数； T -绝对温度； σ -铝酸钠溶液相对过饱和度， $\sigma = (C - C_e)/C_e$ ， C 和 C_e 分别为 Al_2O_3 的实际浓度和平衡浓度，g/L； S -溶液的过饱和度， $S = \sigma + 1$ 。 C_e 采用 Misra 经验公式^[48]计算

$$C_e = C_{\text{Na}_2\text{O}_k} \times \exp(6.2106 - (2486.7 - 1.0875 C_{\text{Na}_2\text{O}_k})/T) \quad [1-3]$$

由[1-2]式可知，在过饱和溶液中($S>1$)，成核过程是自由能降低的过程，这一过程是自动的。溶液过饱和度愈大，自由能降低也愈多，晶核形成趋势愈强。

均相成核速率 J (单位 $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$)的阿伦尼乌斯反应速率方程式^[47]为

$$J = A \exp\left[-\frac{\beta\gamma^3 v^2}{v^2 (kT)^3 (\ln S)^2}\right] \quad [1-4]$$

A -指前因子； β -晶型几何参数； v -晶体摩尔体积； γ -固-液界面能，实际上，由于 γ 很难直接测得，因此常用检测反应诱导期等方法间接估算固-液界面能^[11~13]。

均相成核速率的吉布斯能表达式为

$$J=A\exp(-\Delta G_c/kT) \quad [1-5]$$

式中： ΔG_c -临界成核自由能， ΔG_c 由两部分组成，一部分为面积自由能变化 ΔG_s ，即晶核表面与溶液主体的自由能差， $\Delta G_s>0$ ，单位面积的自由能变化即为固-液界面能 γ ；另一部分为体积自由能变化 ΔG_v ，即晶核中溶质粒子与溶液中溶质粒子自由能差， $\Delta G_v<0$ 。

$$\Delta G_c=\Delta G_s+\Delta G_v \quad [1-6]$$

一般假设晶核呈球形，则式中的 ΔG_s 和 ΔG_v 分别为

$$\Delta G_s=4\pi r^2 \gamma \quad [1-7]$$

$$\Delta G_v=4\pi r^3 \Delta G_v/3 \quad [1-8]$$

式中： ΔG_v -单位体积的自由能变化； r -晶核半径。 ΔG_c 存在一个最大值 ΔG_{cmax} ， ΔG_{cmax} 是形成临界晶核时外界所消耗的功，即临界成核功，对应临界晶核半径 r_c 。令 $d(\Delta G_c)/dr=0$ ，可得：

$$\Delta G_v = -2\gamma/r_c \quad [1-9]$$

此时 $\Delta G_{cmax}=\Delta G_s/3$ ，根据Gibbs-Thomson方程(由Gibbs-Kelvin关系式推导)^[49]可得

$$r_c = \frac{2M_w \gamma}{RT \rho \ln S} \quad [1-10]$$

M_w -Al(OH)₃摩尔质量； R -气体常数， ρ -Al(OH)₃晶体密度。当生长基元达到临界晶核粒径时对应的分子数为临界成核分子数 N_c ，不同过饱和度下的 N_c 由式[1-11]确定。

$$N_c = \frac{32\pi N M_w^2 \gamma^3}{3\rho^2 R^3 T^3 (\ln S)^3} \quad [1-11]$$

N -阿佛伽德罗常数，需要说明的是，此处的分子是指形成临界晶核的结构单元。将式[1-9]和[1-10]代入式[1-8]可得

$$\Delta G_v = -4\pi r^3 R T \rho (\ln S) / (3M_w) \quad [1-12]$$

将式[1-7]、[1-10]、[1-12]代入式[1-6]可得：

$$\Delta G_c = \frac{16\pi M_w^2 \gamma^3}{3R^2 T^2 \rho^2 (\ln S)^2} \quad [1-13]$$

溶液反应诱导期 τ 与成核速率 J 的经验关系式^[46]可以简单表示为

$$J = K\tau^{-1} \quad [1-14]$$

K -比例系数，联立式[1-4]和[1-14]，可得

$$\tau = B \exp\left[\frac{\beta \gamma^3 v^2}{v^2 (kT)^3 (\ln S)^2}\right] \quad [1-15]$$

$B=K/A$ ；将式[1-15]对数化处理，可得

$$\ln \tau = \ln B + m (\ln S)^{-2} \quad [1-16]$$

$m = \beta \gamma^3 v^2 / v^2 (kT)^3$ ；式[1-16]表明，一定温度下， $\ln \tau$ 与 $(\ln S)^{-2}$ 呈线性关系，其斜率为 m ，由此可得

$$\gamma = kT \left[\frac{m v^2}{\beta v^2} \right]^{1/3} \quad [1-17]$$

求出固-液界面能 γ ，便可以利用式[1-10]求出临界成核半径 r_c 。

动力学中表示成核速率的经验关系式^[47]为

$$J=k_n\sigma^n \quad [1-18]$$

k_n -成核速率常数； n -反应级数。联立式[1-14]、[1-18]，得到成核过程诱导期计算公式

$$\tau=(K/k_n)\sigma^{-n} \quad [1-19]$$

将式[1-19]对数化可以得到 $\log\tau$ 与 $\log\sigma$ 的线性关系

$$\log\tau=\log(K/k_n)-n\log\sigma \quad [1-20]$$

其斜率 $-n$ 的绝对值即成核过程的表现反应级数。

综上所述，铝酸钠溶液均相成核理论基于诱导期的测量，结合化学反应热力学和动力学基本原理，通过数据分析，可以得到均相成核过程中采用常规实验手段很难或者无法测得的信息，如固-液界面能，临界成核半径，临界成核功，面积自由能变化，体积自由能变化，临界成核分子数，表现反应级数等重要指标的估算值及其随实验条件的变化规律，为铝酸钠溶液分解机理及分解强化途径研究提供理论指导，因此，铝酸钠溶液均相成核过程诱导期的测量方法便成为研究重点。

1.5 铝酸钠溶液均相成核研究方法

大量的研究工作使得对铝酸钠溶液分解机理的认识越来越深入，比较一致的观点是：过饱和铝酸钠溶液中氢氧化铝的析出过程为化学反应控制而非扩散控制；铝酸根离子主要存在形态为 S_4 对称的 $Al(OH)_4^-$ ，作为溶液的主要成分， $Al(OH)_4^-$ 经过脱水、缩和、释放 OH^- 等反应才能转化成氢氧化铝，其间经历了铝酸根离子构形的改变，阳离子可能参与了分解反应。这些研究表明，对于不加晶种的均相铝酸钠溶液均相成核过程的研究，将为揭示铝酸钠溶液分解机理提供多、更直接的依据。但是由于受对微观领域研究手段欠缺等因素的制约，目前对均相成核的研究仍显得相当困难^[50]，而通过对均相成核过程诱导期的测定并使之与经典的均相成核理论相结合，不失为一个很好的突破口^[46, 51, 52]。

近年来，J. W. Mullin等^[45-47, 53]基于过饱和溶液结晶前存在诱导期这一特点，结合溶液结晶过程动力学和热力学的基本原理，提出过饱和溶液均相成核理论（详见1.4节）。根据该理论，溶液并不是达到一定的过饱和度就产生晶核，而要经过一个所谓的诱导期后形成，即从过饱和建立到测得新生晶核生成之间有一段时

间 τ 。实验测得的诱导期 τ 可以给出关于溶液中新相形成机理的一些重要信息。

针对过饱和铝酸钠溶液成核过程中溶液结构变化所导致的浓度、粘度、吸光度、浊度、电导率、光散射特性的变化,许多研究者采用不同的实验设备和方法检测成核反应诱导期,获得反应过程中固液界面能、临界成核半径、表观反应级数、表观活化能等动力学和热力学信息。

1994年,上官正等^[54]采用光透法测定了过饱和铝酸钠溶液结晶析出氢氧化铝的诱导期,初步探索了诱导期与溶液初始过饱和度、温度等的关系,但由于实验方法本身的误差较大,研究并未取得实质性的结果。1998年Damien R. Harris^[11]等采用动态光散射法测定成核过程诱导期,研究过饱和铝酸钠溶液成核及结晶核长大过程,指出铝酸钠溶液从成核到析出晶体是分步进行的,每一步的控制机理又不尽相同,并存在速率控制步骤,溶液一旦形成结晶核,其生长速率在一定时间内保持相对不变,对于粒径小于200nm的晶核,主要的控制步骤是晶核之间的凝聚和奥斯特瓦尔德熟化作用,当晶核粒径大于200nm时,单个晶核的有序生长成为控制机理。Van Straten H. A.等^[55]采用酸碱滴定等方法对低铝浓度($<4 \times 10^{-3}$ mol/L)、阳离子分别为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的过饱和铝酸盐溶液结晶过程进行了一系列研究,认为铝酸钠溶液的析出过程符合奥斯特瓦尔德稳定态定律,即溶液结构在经历了一个诱导期后从无定型状态经历准薄水合铝石、三水软铝石,最后形成 γ 型氢氧化铝,研究还探讨了不同阳离子、溶液温度、添加剂对成核过程的影响,但由于实验研究的铝酸钠溶液属低浓度体系,所得结果很难指导工业实际生产。

D. S. Rossiter等^[36]采用MALLS(multi-angle laser light scattering), TEM, XRD, IFESSEM(In-lens field emission scanning electron microscopy)等多种实验方法和设备,研究了60 °C下,NaOH浓度为3.78 mol/L,苛性比在1.2~1.9之间的均相铝酸钠溶液自发成核过程,由于MALLS可以同时从多个角度测定光源信号透过溶液时的散射情况,相对其他方法更能灵敏地检测出溶液的光散射谱因成核过程而发生的变化,从而更为准确地测定成核反应诱导期。研究结果表明,在该实验条件下,当溶液过饱和度大于2.51时,铝酸钠溶液成核反应属均相控制机理,反之则为非均相过程,由于固体相的出现,非均相成核过程的诱导期相比均相过程的诱导期要短,通过计算得出反应过程的临界固液界面张力为45 mJ/m²,临界成核半径为1.2 nm左右。但是,整个操作过程繁冗复杂,对实验仪器和实验室条件要求较高,很难推广。

目前许多研究者采用电导法测定铝酸钠溶液成核过程的诱导期。电导是衡量电解质溶液导电能力的物理量,在数值上等于电阻的倒数,溶液电导除了与温度压强等因素有关外,主要由溶液组成、浓度等本身的性质决定,所谓电导分析法,是根据溶液电导的变化来分析溶液中离子浓度变化的一种方法。伴随着铝酸钠溶

液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的析出, 溶液结构发生变化, 因此溶液的电导也产生了变化, 由于电导法具有很高的灵敏度, 近年来被引入过饱和铝酸钠溶液结晶过程的研究工作[56, 57]。

Li Jun 等^[31]采用电导率和紫外-可见吸收光谱联合法研究了 65 和 75℃ 下, 苛性比在 1.2~1.6 之间, NaOH 浓度为 4 mol/L 的均相铝酸钠溶液自发成核过程以及碱离子(Na^+ 、 K^+)对反应过程的影响, 研究表明, 铝酸钠溶液均相成核速率受温度影响明显, 并与溶液相对过饱和度的 7 次方成正比, 其表观活化能约 160 kJ/mol, 临界固液界面张力为 33 mJ/m², 且与溶液碱离子的种类无关, 但是铝酸钠溶液均相成核速率远大于同等条件下的铝酸钾溶液, 表明碱离子参与了成核反应过程, Na^+ 相对于 K^+ 更能促进稳定生长基元的生成和附聚, 从而促进结晶和的生成。李洁^[6]采用电导法和吸光光度法对苛性比(分别为 1.42 和 1.68)相同, 浓度不同(NaOH/KOH 浓度为 3~7mol/L), 相对过饱和度为 1.0~2.2 的系列铝酸钠/钾溶液自发分解过程进行了实时跟踪研究, 也获得了类似的结果, 表明电导分析法在铝酸钠溶液自发成核过程研究中具有很好的潜力。

从实验设备和方法来看, 目前在铝酸钠溶液均相成核研究领域存在的主要问题为:

1. 常规实验方法, 如浊度法、光度法、粘度法、浓度法、普通电导率法等, 由于灵敏度和准确度等方面的缺陷, 导致不同研究结果差异较大, 缺乏实际应用价值; 而新型检测方法又对实验设备和实验室条件提出了较高的要求, 且操作过程复杂, 难以推广应用。
2. 缺乏简便高效的实时检测技术设备, 能够在线跟踪过饱和铝酸钠溶液分解过程规律。实际上, 目前所采用的方法仍是人工定时采样读数, 不仅工作强度大, 效率低, 且采样间隔时间较长, 一般是 15 分钟到 2 小时取一次样。从信息学和化学计量学的角度来看, 不能说是严格的“在线”和“实时跟踪”, 也就不能捕捉反应诱导期间丰富的数据信息。从而在界定成核诱导期的终点时存在可观的误差, 这也是导致实验重现性较差的原因之一。

因此, 有必要从实验仪器和实验方法上提高诱导期测定的精度, 改善铝酸钠溶液均相成核过程的研究现状。

1.6 本课题提出

氧化铝工业生产中, 过饱和铝酸钠溶液种分工艺包含成核过程(均相成核、二次成核), 晶粒径向长大过程, 附聚长大等过程。从微观动力学的角度来看, 对过饱和铝酸钠溶液不加晶种的均相成核过程动力学规律的研究, 将为解释过饱和铝酸钠溶液分解机理提供更重要、更直接的实验依据, 由于研究手段的限

制，目前对此一研究仍显得相当困难。一般通过对成核前后溶液浊度、浓度、电导等性质的变化来测定反应诱导期，并与经典的均相成核理论相结合，获得过程动力学信息。

在诱导期的测定过程中，有两个必要条件^[53, 58]：(1)溶液必须很快混合均匀，达到既定温度；(2)实验方法必须能灵敏而准确测定溶液体系性质变化。常规的检测方法采用人工定时采样，采样步长过长(>15min)，无法满足实验精度要求；D.S. Rossiter 等采用 MALLS，TEM，XRD，IFESEM 联合法，实验操作复杂，对仪器要求高。

本文以溶液电导检测分析法为基本原理，自行开发一套独立完整的铝酸钠溶液电导在线跟踪仪，通过自动检测铝酸钠溶液均相成核过程诱导期，研究溶液均相成核动力学过程，基于诱导期和均相成核理论，获得铝酸钠溶液均相成核过程的动力学和热力学关键信息，为氧化铝生产科研提供基础理论依据，在减轻实验负担的同时提高实验结果的可信度。

第二章 电导在线跟踪仪设计

实验仪器的性能是研究结果可靠性的保障。本文中自行设计的铝酸钠溶液电导在线跟踪仪主体包括电导式传感器设计、现有硬件改装和配套操作软件的设计开发。设计电导式传感器时主要考虑铝酸钠溶液特殊的强碱、高电导率等特性，及传感器的灵敏度；硬件改装主要解决数字电桥和电脑的通信；操作软件依据 LRC 数字电桥既定的功能和通信协议设计各种操作功能，重点实现实时读取和存储检测数据。

2.1 总体设计方案

通常所说的拜尔溶液是指中等浓度(NaOH 浓度一般为 $2\sim 6\text{mol/L}$)过饱和铝酸钠溶液， pH 很高，而且溶液结构复杂，多种离子共存，溶液粘度较大，且主要受含铝离子影响，但是溶液主体为 Na^+ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 OH^- 已是不争的事实。

2.1.1 基本原理

铝酸钠溶液的分解本质上是从铝酸钠溶液中析出氢氧化铝固体的过程^[48]，是一个化学反应过程。从电化学角度分析，在均相过饱和铝酸钠溶液体系中，该反应过程可以视为导电性比较差的含铝离子逐渐减少、导电性强的 OH^- 逐渐增多，溶液粘度下降的过程，溶液的导电性因此发生变化，误差允许范围内，在均相成核阶段，溶液中没有明显的晶体出现时，铝酸钠溶液的导电性变化由这两类离子的变化主导^[31]，研究检测溶液电导随时间的变化规律可以确定成核反应过程的诱导期，从而获得相关信息，这便是电导法研究均相铝酸钠溶液成核过程的基本原理。

2.1.2 设计目标

本套设备应满足如下要求：

1. 灵敏而准确测定均相铝酸钠溶液体系电导变化，能够清晰界定溶液均相成核过程的诱导期。现有研究所采用的各种实验方法，实质上都是人工定时采样，且采样步长较长，这是导致实验结果误差较大的主要原因之一，因为铝酸钠溶液均相成核过程是一个非平衡过程，临界结晶核的出现即诱导期的结束是一个突变过程，人工采样往往无法准确界定这一突变时间点，必须采用实时观测技术在线跟踪整个成核过程，检测信号能够及时反映出

溶液的变化情况，并在诱导期终点发生信号突变。

2. 在线自动记录铝酸钠溶液体系电导值随时间的变化过程，要能捕捉溶液均相成核过程中丰富的数据信息。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的析出是 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 四面体向 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 八面体的转化过程，这种转化过程受铝酸根离子之间及铝酸根与介质之间相互作用的影响，并使溶液结构发生一系列复杂的变化，如何检测和分析解释这些变化规律便成为解释铝酸钠溶液分解机理的一个关键问题。
3. 仪器稳定可靠，单次实验可稳定运行 20h 以上，多次实验数据重现性良好。铝酸钠溶液特殊的稳定性使得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的析出非常缓慢，均相溶液的自发成核更是很难发生，受不同实验条件的影响，铝酸钠溶液均相成核过程的诱导期从 0.5 小时到 10 小时甚至 15 小时以上不等，这要求仪器能在整个实验过程中稳定运行。

2.1.3 设计框架

本套设备总体设计框架如图 2-1 所示。基本思路是在现有设备的基础上通过硬件改装和软件编程，以期能够在线跟踪过饱和铝酸钠溶液均相成核过程中溶液电导随时间的变化，并能确定诱导期。

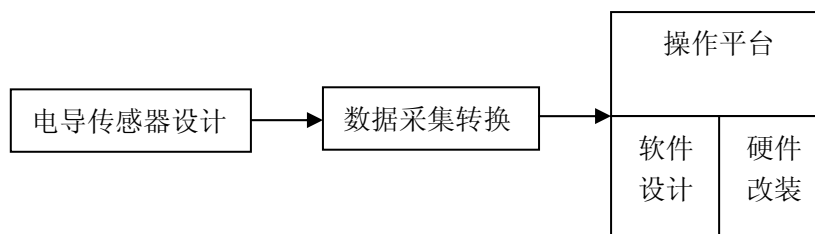


图 2-1 铝酸钠溶液电导在线跟踪总体设计框架

YD2810FA 型 LRC 数字电桥不具备联机功能，但是机箱后部预留了改装接口，通过加装 RS232(一种常用的数据通信协议) 标准异步串行通讯总线接口数据接口、添加 RS232 数据线，与个人电脑实现物理连接，而 LRC 数字电桥与电脑之间的通讯协议由电桥生产厂家定义，在嵌入控制程序时由厂家提供相关资料，在此基础上，通过自主进行 Visual Basic 程序编辑、调试，最终实现电桥与电脑之间的同步、通信与控制功能的自动化操作。仪器设计说明如表 2-1 所示。

表 2-1 铝酸钠溶液电导在线跟踪设计说明

单元	功能	性能要求	实现技术
电 导 式 传 感 器	1. 检测体系电导 变化 2. 产生模拟信号	1. 浸入式电极 2. 抗强碱溶液环境 (NaOH<6mol) 3. 高灵敏度, S<0.01	自主设计(详见 2.2 节)
数 据 采 集 器	1. 滤波 2. A/D、D/A 转换 3. 人工控制	1. 信号源稳定可靠 2. 滤波性能良好, S/N>1000 3. 单次实验能稳定运行 20h 以上 4. 具备联机功能	由 YD2810FA 自主 改装(详见 2.3 节)
操 作 平 台	1. 在线控制、记录 2. 数据分析	1. 准确记录体系电导与时间关系 2. 准确界定诱导期	1. Visual Basic 2. MSACCESS

2.2 电导式传感器设计

传统的电导分析法是通过测量电解质溶液的电导值来确定物质含量的分析方法, 针对不同的检测对象, 采用的电导式传感器即电导池亦不尽相同。

2.2.1 电导基本概念

1. 电导(G)

在外电场作用下, 电解质溶液中的正负离子以相反的方向移动, 这种现象叫电导^[58]。电导是表征电解质溶液导电能力的物理量, 数值上等于溶液电阻 R 的倒数, 服从欧姆定律, 单位是西门子 S 。

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{L} = \kappa Q \quad [2-1]$$

ρ - 电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$;

A - 溶液横截面积, cm^2 ;

L - 溶液长度, cm ;

κ - 电导率, $\kappa = 1/\rho$, $S \cdot \text{cm}$;

Q - 电导池常数, $Q = L/A$, cm^{-1} ;

溶液的导电能力与溶液的温度、溶液中正负离子的数目、离子所带的电荷数、离子在溶液中的迁移速度等因素有关, 溶液的电导是存在于溶液中所有各种离子单独电导的总和。

2. 电导率(κ)

所谓溶液电导率^[59], 是指单位体积电解质溶液的正立方体液柱($A=1\text{ cm}^2$, $L=1\text{ cm}$)所具有的电导值; 也相当于 1 cm^3 溶液在距离为 1 cm 的两电极间所具有的电导。

电导率 κ 与电解质溶液的浓度与性质有关:

- (1) 在一定范围内, 离子的浓度愈大, 电导率愈大。
- (2) 离子的迁移速度愈快, 电导率愈大。
- (3) 离子的价数愈高, 电导率愈大。

2.2.2 溶液电导的测定

电导是电阻的倒数, 因此测量电导实际上就是测量它的电阻。电导的测量装置包括电导池和电导仪。通常采用直流和交流两种电流信号, 对于电解质溶液, 应以较高频率的交流电作为测量电导电源以降低电极极化效应^[56, 57]。

1. 电导池

电导池由两个电导电极构成。常规的电导池电极一般由两片平行的铂片制成, 铂电极分为铂黑电极和光亮铂电极^[60]。如图 2-2 所示。

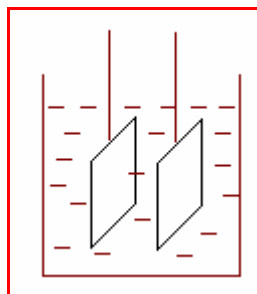


图 2-2 常规铂电极使用示意图

电导池常数等于两个电极片正对面积和距离的比值, 但通常采用标准溶液法测定 Q , 即将已知电导率的 KCl 标准溶液加入电导池, 用电导仪测定其电导, 计算电极常数。

测定电导还是测定电导率, 取决于实验研究条件和目的。如果是高纯水质分析、大气污染监测、土壤、海水盐度测定和一些物理化学常数如电离度、难溶盐的溶解度等研究, 需要测得溶液电导率的具体数值; 如果不需要检测溶液电导或电导率的数值, 而是测定其随时间变化情况, 便只需测定溶液的电导即可。对于铝酸钠溶液, 主要是通过检测溶液电导随时间的变化规律来测定均相成核过程诱导期的, 因此采用直接电导检测法较为简便可靠。

2. 电导测定原理

根据[2-1]式, 测定溶液电导实际上是测定溶液电阻。电导仪是用于测量溶液电导的专用仪器, 商品电导仪的型号有很多, 根据其作用可分为平衡电桥式和直读式两大类, 通常采用平衡电桥式电导仪^[61]。其基本原理电路即惠斯通电桥^[62], 如图 2-3 所示。一定温度下, 电导仪给电导池两极加上一定的交流电压, 使夹在电导池两片电极之间的溶液发生电导现象, 电导池内溶液电阻、电导池电压和电流之间符合欧姆定律, 通过电导池将溶液的电阻信号传递给电导仪并转化为电压或电流信号。

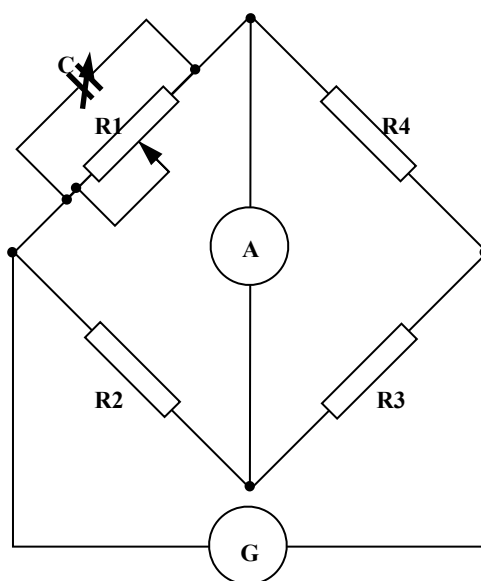


图 2-3 惠斯通电桥原理图

2.2.3 铝酸钠溶液电导传感器设计

根据国标GB6908-86^[63]规定, 为降低实验中的相对误差, 要求电导池两个电极之间的溶液电阻应高于 100Ω , 因此电导池设计方案重点考虑两个电极的形状、尺寸及相对距离的确定。常规电导池电极是两个正对的铂片, 其大小和相对距离都在1cm左右, 适用于稀溶液; 对于离子浓度较高的铝酸钠溶液, 为了符合国家标准要求, 设计的电导池电极尺寸和相对距离均应远小于1cm的尺度范围。

1. 电导传感器设计图

根据 2.2.1~2.2.3 节讨论结果, 铝酸钠溶液电导传感器设计如图 2-4 所示。

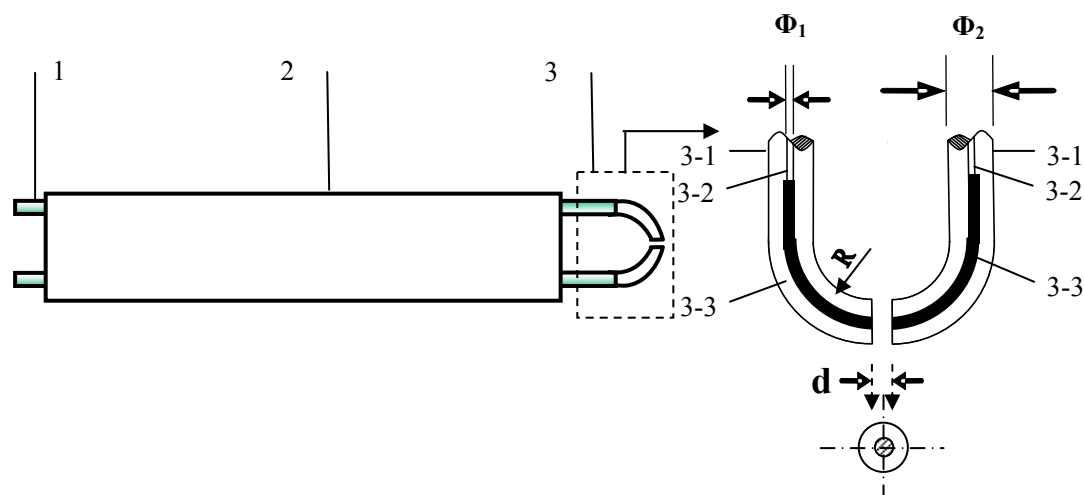


图 2-4 铝酸钠溶液电导传感器设计图

1-电极接头；2-固定夹套；3-电极探头；3-1-石英玻璃柱；3-2-优质圆细铜丝；3-3-圆细铂丝

2. 设计工艺说明

- 1) 电极主体材料上部为优质圆细铜丝， $\Phi_1=0.5\text{ mm}$ ；下部为圆细铂丝， $\Phi_1=0.5\text{ mm}$ ；两种导线采用锡焊结技术相连，嵌于两根特制的石英玻璃柱中心。
- 2) 两个石英玻璃柱截面直径 $\Phi_2=3.0\text{ mm}$ ，底端呈 90° 弯曲，曲率半径 $R=5.0\text{ mm}$ ，截面采用金相超细砂纸打磨光滑平整。
- 3) 采用有机玻璃制成的固定夹套将两个石英柱固定，两个电极截面平行相对，其最佳间距根据前期探索性实验可得 $d=0.1\sim 0.5\text{ mm}$ 。
- 4) 电导传感器的整体尺寸根据实验具体条件而定，本研究中为高 $H=200\text{ mm}$ ，宽 $L=30\text{ mm}$ 。

3. 使用技术说明

- 1) 电极截面平滑，相对平行固定，使用时竖直浸入液面，排除溶液均相成核过程中产生的细微粒子因受重力在其上的沉降附着，避免干扰检测。
- 2) 铂丝、石英玻璃可耐强碱，可以直接与铝酸钠溶液接触。
- 3) 电极外形设计为横截面小($\Phi=0.5\text{ mm}$)，相对距离窄($d=0.1\sim 0.5\text{ mm}$)的模式，主要是基于电导池设计标准和铝酸钠溶液特性考虑，保证其灵敏度和抗干扰能力能够满足实验研究要求。

2.3 铝酸钠溶液电导在线跟踪仪设计

本部分工作参照国家标准^[64]关于仪器设计的要求进行硬件改装和软件设计，并得到了江苏省常州扬子电子有限公司的技术支持。

2.3.1 硬件配置

本研究所采用数据采集器改装自江苏省常州扬子电子有限公司生产的 YD2810FA 型 LRC 数字电桥，通过添加 RS—232C 标准异步串行通讯总线接口与外部控制设备通讯。LRC 数字电桥前面板视图如图 2-5 所示。

该产品是以微处理技术为基础的自动测量电感量 L、电容 C、电阻 R 的智能化元件参数测量仪器，其工作稳定可靠，操作简便。

本仪器采用国际高精度电桥的测试原理和以微处理技术为基础，内部测试单元主要由正弦信号发生器、精密量程电阻、鉴相器和高精度 A/D 转换器组成，仪器的所有控制、测量、计算和显示均在 MPU(micro-processing uint)的控制下进行，其基本精度为 0.1%。

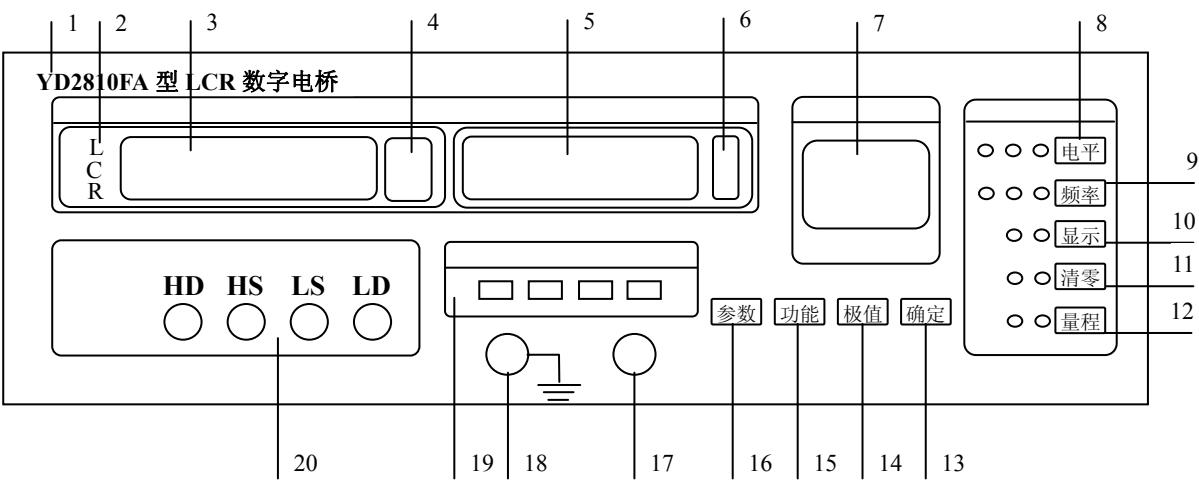


图 2-5 YD2810FA 型 LRC 数字电桥前面板示意图

- 1-仪器型号 2-主参数指示 3-主参数显示 4-主参数单位 5-副参数显示
- 6-副参数指示 7-拨盘开关 8-电平选择 9-频率选择 10-显示选择
- 11-清零键 12-量程选择 13-功能确认 14-极值选择 15-功能选择
- 16-参数选择 17-电源开关 18-接地柱 19-分选指示 20-测试端

本仪器采用五端测量技术，可以长期精确测量而无须专门调校，仪器的校准功能可将存在于仪器测试段的杂散电抗和引线电阻进行清零，保证了测量的

精确度。其相关性能如表 2-2 所示。

表 2-2 YD2810FA 型 LRC 数字电桥性能参数

性能指标	性能参数	性能指标	性能参数
测量端方式	HD/HS/LS/LD/GND	测量参数	L/R/C
量程	0.1mΩ~99999MΩ	测试信号电平	0.1V/0.3V/1.0V±10%
测试信号	高频正弦波交流电	信号频率	100Hz/1kHz/10kHz±0.02%
测试信号阻抗	0Ω/30Ω/100Ω	采样频率	4Hz
工作环境温度	0℃~40℃	工作环境湿度	≤85%RH
工作电压	198V~242V	电源频率	50Hz±5%
功耗	<30W	预热	≈10min

研究中该仪器主要用于测量溶液的电阻值 R ，并过软件转换为电导值。其测试信号电平、信号频率、测试信号阻抗等各项参数需在前期探索实验中确定最佳值。研究表明，本实验条件下的最佳参数设置为：信号电平=0.3 V，信号频率=10 kHz，测试信号阻抗=0 Ω。

2.3.2 软件开发

仪器操作软件平台在 MS Visual Basic 语言环境下自主编程^[65-68]。

1) 软件功能设计方案

设计软件最主要的功能有两个：一是远程控制 LRC 数字电桥，除了硬启动功能外，要求所有的参数设置均可以在软件平台上完成；二是在线即时存储检测数据，要求存取方便，通用性强。主体设计方案如表 2-3 所示。

表 2-3 数字电桥联机软件设计方案

模块	功能	方案
通讯	RS232C 协议	接口设计
控制	远程控制	MS Visual Basic
存储	数据库	MS Access

2) 数据接口设计

本仪器使用 RS—232C 标准异步串行通讯总线接口与外部控制设备通讯，传输波特率固定为 9600 bit，信号的逻辑电平为±12 V，最大传输距离 15 m。串

行接口采用直接通讯，只用 TXD（发送）、RXD（接受）、GND（地）三根信号线，使用九芯的标准接口插座。

2-1) 从计算机到数字电桥的通讯^[69-71]

计算机发送的任何一项指令都是以 AB 开头，以 AF 结束，共发送 11 个数据。上位机(计算机)发送给数字电桥的数据的基本格式为：

AB+命令字+数据和小数点+单位+AF 共 11 个数据 (DB0—DB10)

数字量的数据格式为：5 位数据+1 位小数点位

X. XXXX X 2EH XXXX

说明：设置电阻为十进制数。举例：若设置电阻上限为 123.45 Ω 则发送的数据格式为：

ABH EAH 1H 2H 3H 2EH 4H 5H A1H 00H AFH

具体定义详见表 2-4。

表 2-4 数字电桥联机软件控制指令格式定义

n	指令功能	指令	格式/备注
1	设置电阻上限	EAH ABH EAH 数据+小数点 单位(A0—A3) AFH	
2	设置电阻下限	EBH ABH EBH 数据+小数点 单位(A0—A3) AFH	
3	设置百分比上限	EDH ABH EDH 数据+小数点 AFH	
4	设置百分比下限	EFH ABH EFH 数据+小数点 AFH	
5	设置标称值	ECH ABH ECH 数据+小数点单位(A0—A3)AFH	
6	设置清零	D9H ABH D9H 开(55H)或关(5AH) AFH	
7	设置分选	DAH ABH DAH 开(55H)或关(5AH) AFH	
8	设置讯响	DBH ABH DBH 开(55H)或关(5AH) AFH	
9	设置显示	DFH ABH DFH %(55H)或 R(5AH) AFH	
10	设置速度	DEH ABH DEH 快(55H)或慢(5AH) AFH	
11	设置方式	DDH ABH DDH 锁定(55H)或自动(5AH) AFH	
12	设置触发	DCH ABH DCH 外(55H)或内(5AH) AFH	
13	单次	9DH ABH 9DH AFH 单次在触发为外时有效，按一次测一次	
14	初始化	ADH ABH ADH AFH 程序初始化	

对于数据的单位符号，定义如表 2-5。

表 2-5 单位符号数据格式定义

单位符号	数据格式
mΩ	A0H
Ω	A1H
KΩ	A2H
MΩ	A3H

2-2) 从数字电桥到计算机的通讯

上位机接收测量数据的基本格式为：

AAH+测量数据(6 位)+单位(1 位)+分选结果(1 位)+测量状态(1 位)+AFH

以此为标准，下位机每测试一次数据就向计算机发送一次，计算机接收的任何一个测量数据包都是以 AA 开头，以 AF 结束，共接收 11 个数据作为一个数据包。6 位测量数据和 1 位测量状态表达如表 2-6 所示。

表 2-6 测量数据表达格式定义

测量数据(6 位)	定义	测量状态(1 位)	定义
空格	20H	直读	C0H
小数点	2EH	出错	C1H
数字	0~9	上超	C2H
负号	2DH	下超	C3H

程序开机时会有初始化过程，初始化开始时计算机向下位机发送命令 ADH，下位机接收到命令后将初始化数据传送给计算机，计算机初始化界面，使得上位机和下位机的数据状态保持一致。下位机发送的指令以数据包的形式发送，共发送 6 个数据包，如表 2-7 所示。

表 2-7 数字电桥联机软件上传数据格式定义

n	指令功能	指令	格式/备注
1	发送电阻上限	EAH AAH EAH	数据+小数点 单位(A0—A3) AFH
2	发送电阻下限	EBH AAH EBH	数据+小数点 单位(A0—A3) AFH
3	发送百分比上限	EDH AAH EDH	数据+小数点 AFH
4	发送百分比下限	EFH AAH EFH	数据+小数点 AFH
5	发送标称值	ECH AAH ECH	数据+小数点 单位(A0—A3) AFH
6	发送状态	9DH AAH ACH	开(55H)或关(5AH) AFH

说明：状态顺序为：清零 分选 讯响 显示 速度 方式 触发

3) 数据库设计

在 MS Access2003 环境下创建数据库^[72]，为简便起见，只设计两个字段：
1. 主参数(R)，数据格式：文本；2. 测试时间(t)，数据格式：hh:mm:ss(文本)。
与操作软件建立动态链接，实现即时存储功能，数据库可用 MS EXCEL200X、
Origin5.0 等软件访问。

4) 程序设计、操作流程

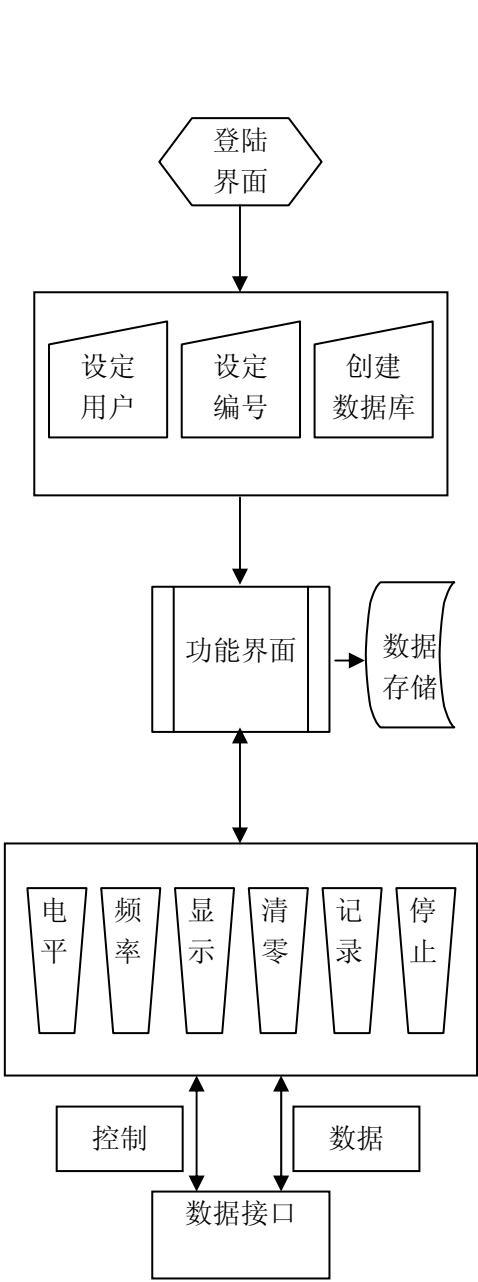


图 2-6 程序设计流程图

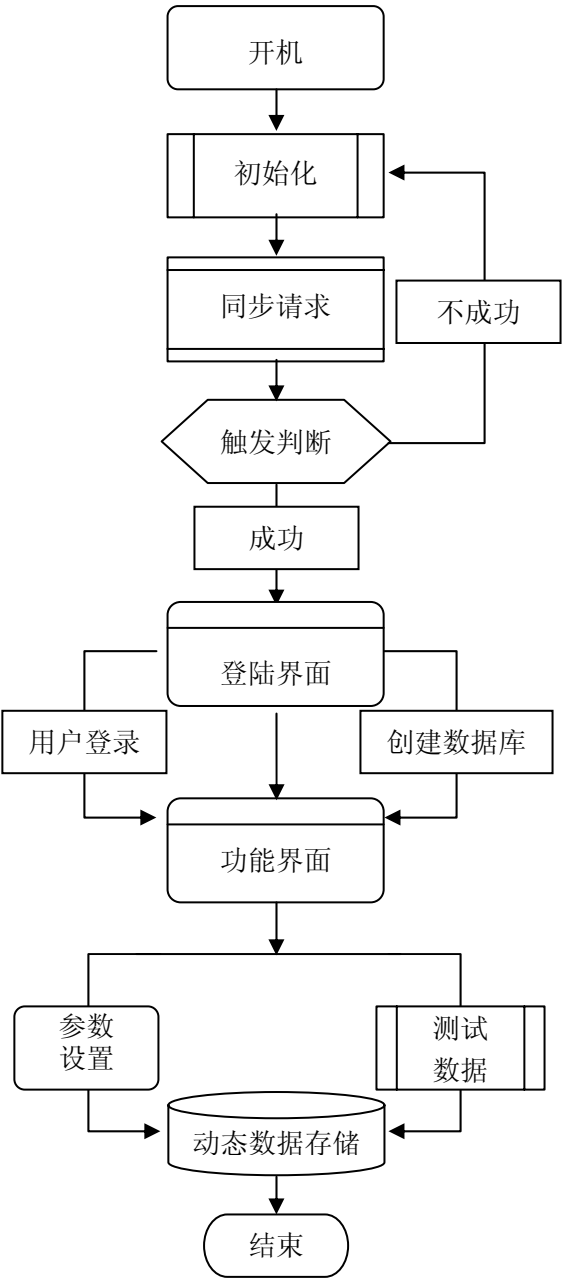


图 2-7 程序操作流程

4) 功能介绍

4-1) 主界面

1. 用户登录：创建用户、数据库



图 2-8 操作软件主界面

2. 功能介面

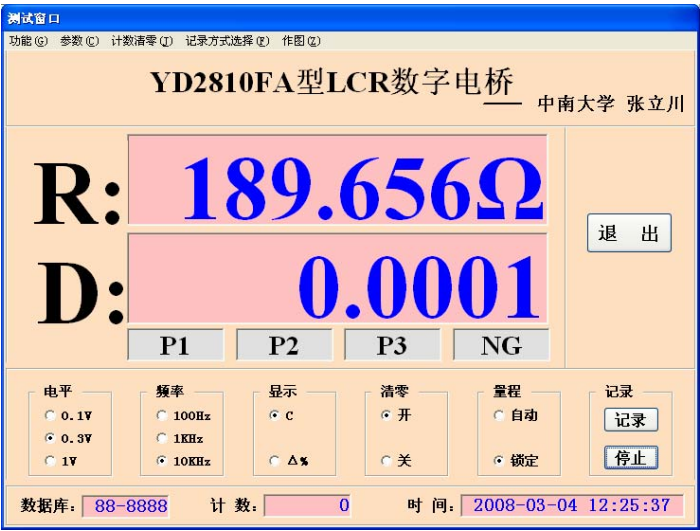


图 2-9 操作软件功能介面

4-2) 仪器控制面板功能

仪器控制面板功能主要根据 LRC 数字电桥的参数设置、功能控制和数据传输与记录而设计，如表 2-8 所示。

表 2-8 数字电桥联机软件控制面板功能一览表

n	模块	选项	功能
1	电平	0.1V-0.3V-1.0V	选择信号源电平，根据具体实验条件调整，最佳值 0.3V
2	频率	100Hz-1kHz-10kHz	选择信号源频率，根据具体实验条件调整，最佳值 10kHz
3	显示	C-Δ %	选择显示数值类型，C-绝对值，Δ %-百分比变化量
4	清零	开-关	测试前对杂散电抗和引线电阻进行清零
5	量程	自动-锁定	量程的自动调整和人工锁定
6	记录	记录-停止	开始和停止记录
7	退出	退出	退出程序
8	状态	P1-P2-P3-NG	显示测试状态

4-3) 软件主菜单功能

表 2-9 数字电桥联机软件主菜单功能一览表

n	主菜单	子菜单		功能
1	功能	串行通讯	开-关	仪器与计算机联机操作时,开启 RS-232C 串行接口通讯
		内阻选择	0Ω-30Ω-100Ω	选择信号源阻抗，根据具体实验条件调整，最佳值 0Ω
2	参数	L-C-R		选择仪器要测量的物理量，本研究中选择 R
3	计数清零	计数清零		将数据库清零
4	记录方式选择	按时间记录		记录数据点时间间隔 1 次/0.25s~999.9s
5	作图	按时间作图		设定坐标轴，即时作出 R-t 图，可保存

5) 软件约束

要求计算机主频>300MHz，内存>128MB，并具备 RS232C 标准异步串行通讯总线接口；推荐使用 MS Windows9X-XP 操作环境，并配备 MS OFFICE200X、Origin5.0、Matlab6.0 等数据处理软件。

6) 源程序代码

详见附录。

2.4 仪器说明

铝酸钠溶液电导在线跟踪设计完成之后,在前期探索性实验中需要进行不断的调试,主要检测软件的运行情况和电导池的灵敏度。经实际测定,在本实验条件下,使用铝酸钠溶液点到在线跟踪仪所测得溶液电阻范围在 120~250 之间,满足实验灵敏度的要求。

2.4.1 设计成果

铝酸钠溶液电导在线跟踪仪整体示意图如图 2-10 所示。

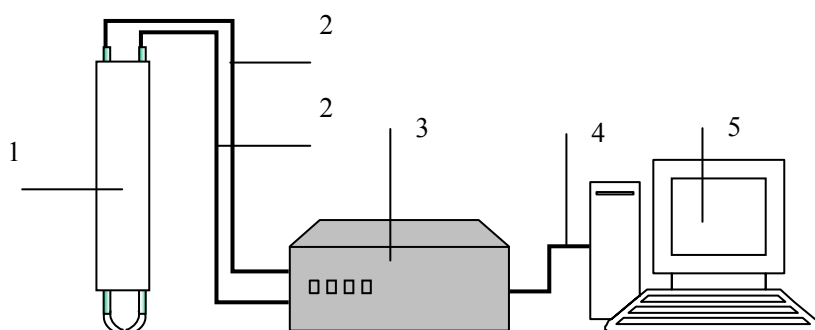


图 2-10 铝酸钠溶液电导在线跟踪

1-电导传感器 2-测试导线 3-YD2810FA 型数字电桥 4-RS-232C 数据线 5-微型计算机

2.4.2 仪器操作方法

1. 打开数字电桥和微型计算机电源开关,预热 10min。
2. 将数字电桥“功能”键拨至 RS232 通讯开启状态,启动操作软件,软件打开后会和仪器自动进行同步操作,使数字电桥上的显示屏和软件读数一致。
3. 根据实验条件,进行参数设置,清零,计数清零。每次实验软件会自动保存上一次的设置情况。
4. 将电导传感器浸入溶液,夹好测试导线。
5. 按“记录”键开始记录检测数据,点“作图”菜单可即时作 R-t 图,按“停止”键暂停记录,按“退出”键退出程序。
6. 检测完毕后,取出电导传感器,关闭数字电桥,关闭操作软件。
7. 用 MS EXCEL 或 Origin 等应用软件导出数据库数据,进行计算和分析。

第三章 铝酸钠溶液均相成核过程研究

本章采用自行开发的铝酸钠溶液电导在线跟踪仪研究过饱和铝酸钠溶液的均相成核动力学规律,测定相同苛性比、不同温度、不同浓度铝酸钠溶液均相成核过程诱导期的变化规律,为得到过饱和铝酸钠溶液自发分解过程中的固-液界面能、临界成核半径、表观反应级数、临界成核分子数、临界成核功和表观活化能垒等动力学、热力学估算值及其随各种实验条件的变化规律提供实验原始数据。

3.1 实验方案

现有研究对铝酸钠溶液均相成核过程诱导期测定的准确性受三个因素影响:(1)均相铝酸钠溶液的配制。为了防止外界固体颗粒对溶液自发成核过程的影响,铝酸钠溶液配制过程的要求十分严格;(2)仪器的灵敏度和稳定性决定实验过程能否准确界定反应诱导期的终点,以及后续分析结果的可靠性;(3)诱导期初始时刻的定义,准确确定铝酸钠溶液均相成核过程的诱导期的起始时刻实际上是很难的,实验研究中一般统一定义起始时刻。

3.1.1 研究目的

1. 检验铝酸钠溶液电导在线跟踪的灵敏度及可靠性。
2. 研究过饱和铝酸钠溶液均相成核过程。

3.1.2 研究体系

本实验研究体系为温度 $T=323\text{ K}$ 、 328 K 、 333 K , $\alpha_k \approx 1.33$, $Na_2O_k=50\sim 110\text{ g/L}$ 的过饱和铝酸钠溶液;其中 $\alpha_k=N/A$ 为溶液苛性比, N , A 分别为溶液 Na_2O_k 和 Al_2O_3 的摩尔浓度(mol/L)。

3.1.3 研究原理

根据本文第一章文献综述所述,通过在线检测过饱和铝酸钠溶液均相成核过程前后溶液电导的变化,确定均相成核过程诱导期 τ ,利用第 1.4 节铝酸钠溶液均相成核理论,求解过饱和铝酸钠溶液均相成核过程表观反应级数等动力学和热力学参数,及其随实验条件的变化规律。

3.2 仪器与药品

3.2.1 主要仪器

实验过程中使用的主要仪器如表 3-1 所示。

表 3-1 实验过程主要仪器列表

设备名称	设备型号	生产厂家
超级恒温水浴槽	LH586-2	上海精科器实业有限公司
电子恒速搅拌机	JHS-1	杭州仪表电机有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-IV	郑州长城科工贸有限公司
紫外可见光谱仪	UV1601PC	日本导津
LRC 数字电桥	YD2810FA	常州扬子电子有限公司
个人微型电脑	清华同方	清华同方

3.2.2 主要试剂

实验过程中使用的主要试剂如表 3-2 所示。

表 3-2 实验过程主要试剂列表

试剂名称	纯度	生产厂家
氢氧化钠	AR	河南焦作鑫安试剂厂
氢氧化铝	AR	天津科密欧化学试剂厂
铝箔	>99.95%	天津科密欧化学试剂厂
超细滤膜	0.2 μ m	北京百灵威公司
盐酸	AR	上海振兴化工二厂
氯化钡	AR	河南焦作鑫安试剂厂
水杨酸钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
乙酸锌	AR	汕头市西陇化工厂
乙酸钠	AR	汕头市西陇化工厂
乙酸	AR	汕头市西陇化工厂
乙二胺四乙酸二钠	AR	汕头市西陇化工厂
酚酞	AR	天津市化学试剂研究所
亚甲基兰	AR	天津市化学试剂研究所
二甲酚橙	AR	国药集团化学试剂有限公司

3.2.3 实验装置

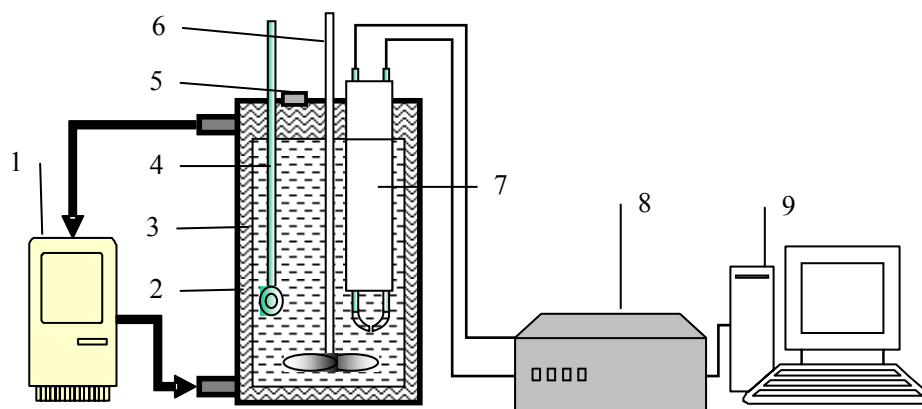


图 3-1 实验装置图

1-超级恒温水浴；2-铝酸钠溶液反应槽；3-水浴夹层；4-温度计；5-取样口；6-搅拌桨；
7-自制电导池；8-YD2810FA 数字电桥；9-微型计算机

实验中所使用的反应槽为密闭式不锈钢反应釜，有效容积为 600mL，制作工艺参见参考文献^[73]。

3.3 溶液制备与分析

本实验研究中铝酸钠溶液的制备过程参考李洁等人^[6]的方法，铝酸钠溶液苛性比及浓度测定采用冶金企业标准^[64]规定的标准溶液滴定分析方法。

3.3.1 标准溶液配制

1. 锌标准溶液

称取 49.70 g 左右 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中，加入适量蒸馏水稀释后，加入 15 ml 冰醋酸，然后将溶液稀释至 7 L。移取 50.0 ml 锌标准溶液于 250 ml 锥形瓶中，滴加 2 滴二甲酚橙指示剂，然后加入 20 ml 六次甲基四胺缓冲液，用已知浓度的 EDTA 标准溶液滴定溶液由紫红色变为黄色即为终点。

锌标准溶液浓度计算公式如下：

$$C = C_0 \times V_0 / V \quad [3-1]$$

C - 锌标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

C_0 - EDTA 标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

V_0 - 所用 EDTA 标准溶液的体积，ml；

V - 所用锌标准溶液的体积, ml;

2. EDTA 标准溶液的配制

乙二胺四乙酸二钠盐, 通常又称为氨羧络合剂 III, 简称为 EDTA。其分子式为 $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ (简写为 $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$)其分子量为 372.25, 为无臭、无味、无毒的白色结晶粉末。在通常实验室条件下, 约吸附 0.3% 的水分, 该水分于 80 °C 时失去。于 100-140 °C 烘干或将其放置于有五氧化二磷的干燥器中, 则逐渐失去结晶水。无水 EDTA 在 160 °C 以下不分解不变色, 若加热时发生变色则说明有杂质存在。称取 36.5 g EDTA, 溶于 0.2 L 热水, 冷却后稀释至 1 L, 混匀。称取定量锌粉, 加入 10 ml 盐酸(1: 3), 溶解后加入 3 滴二甲酚橙指示剂, 用质量分数为 20% 的六次甲基四胺溶液滴至紫色后过量 10 ml, 然后用配制好的 EDTA 标准溶液滴定, 当溶液由紫红色变为黄色时即达到终点。

EDTA 标准溶液浓度计算公式如下:

$$C=1000m/(M \times V) \quad [3-2]$$

C - EDTA 标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

m - 锌粉的质量, g;

M - 锌粉的摩尔质量, g/mol;

V - 所用 EDTA 标准溶液的体积, ml;

3. 盐酸溶液的配制

量取 8.5 ml 的浓盐酸稀释至 1 L, 混匀后标定。称取 0.2 g 左右硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 分子量为 190.71) 于锥形瓶中, 加水溶解, 以甲基红为指示剂, 用配制的盐酸滴定由黄色恰变为浅红色, 即为终点。

盐酸的浓度计算公式如下:

$$C = \frac{(m/M) \times 2}{V/1000} \quad [3-3]$$

C - 待标定盐酸的摩尔浓度, mol/L;

m - 称取硼砂的重量, g;

M - 硼砂的摩尔质量, 190.71 g/mol;

V - 盐酸的滴定体积, ml;

4. 其它试剂

表 3-3 标准溶液、铝酸钠溶液分析过程所需各种试剂列表

试剂溶液	浓度
NaAc+Hac 缓冲溶液	PH=5.2~5.9
BaCl ₂	5% (质量百分比)
水杨酸钠溶液	10% (质量百分比)
绿光-酚酞指示剂	1+5 (体积比)
绿光-酚酞指示剂	1+1 (体积比)
二甲酚橙指示剂	0.5% (质量百分比)

3.3.2 铝酸钠溶液配制

先配制成 $\alpha_k \approx 1.33$ 、 $Na_2O_k \approx 250$ g/L的高浓度过饱和铝酸钠溶液，原料为分析纯 $Al(OH)_3$ 、NaOH及去离子水，将 $Al(OH)_3$ 在不锈钢高压反应釜中溶解于NaOH溶液中，趁热用三层定量慢速滤纸(孔径约 $0.45\mu m$)过滤三次，贮存于聚四氟乙烯瓶中备用，由于浓度较高，杂质含量低，不与空气接触，该溶液可长期保持稳定不分解。实验时根据需要可稀释为一定浓度的过饱和铝酸钠溶液。

3.3.3 铝酸钠溶液分析

本文按照冶金企业标准YB817-55^[64]滴定溶液中 Al_2O_3 和 Na_2O_k 浓度，具体方法如下所述。

1. 滴定 Na_2O_k 浓度

实验步骤

- 1) 取溶液试样 2 ml，定容到 100 ml，取 10 ml 分析；
- 2) 加 20 ml BaCl₂ 溶液；
- 3) 加 10%的水杨酸钠溶液 10 ml；
- 4) 加 6 滴 1+1 绿光酚酞指示剂，溶液为红色；
- 5) 用 HCl 标准溶液滴至灰绿色为终点。

计算公式

$$Na_2O_k = 155 \times C_{HCl} \times V_{HCl} \quad [3-5]$$

C_{HCl} - 稀盐酸的摩尔浓度，mol/L；

V_{HCl} - 稀盐酸标准溶液的滴定体积，ml；

2. 滴定 α_k 及 Al_2O_3 浓度

实验步骤

- 1) 取溶液试样 2 ml, 定容到 100 ml, 取 10 ml 分析;
- 2) 加 10 ml EDTA 标准液, 煮沸;
- 3) 加 PH=5.2~5.9 的 NaAc+HAc 缓冲溶液 10ml;
- 4) 加 1~2 滴 0.5%二甲酚橙指示剂, 溶液为黄色;
- 5) 用 $Zn(Ac)_2$ 标准溶液滴至紫红色为终点。

计算公式

$$\alpha_k = C_{HCl} \times V_{HCl} / (C_{EDTA} \times V_{EDTA} - C_{Zn(Ac)_2} \times V_{Zn(Ac)_2}) \quad [3-6]$$

$$Al_2O_3 = 1.645 \times Na_2O_k / \alpha_k \quad [3-7]$$

C_{EDTA} - EDTA 标准溶液摩尔浓度, mol/L;

V_{EDTA} - EDTA 标准溶液滴定体积, ml;

$C_{Zn(Ac)_2}$ - $Zn(Ac)_2$ 标准溶液摩尔浓度, mol/L;

$V_{Zn(Ac)_2}$ - $Zn(Ac)_2$ 标准溶液滴定体积, ml。

3.3.4 铝酸钠溶液均相成核过程实验

实验时根据需要取一定量预先配制的、可长期稳定贮存的浓溶液煮沸, 加一定量沸腾的去离子水稀释, 采用 0.2 μm 耐碱微孔滤膜真空抽滤两次, 去除微细粒子, 使溶液相对于去离子水的透光率为 100%, 配制成一系列苛性比相同、浓度不同、过饱和度不同的新溶液。

要求溶液从稀释到装入反应釜中, 达到指定温度所需时间相对于诱导期可忽略不计, 因此, 需控制铝酸钠溶液刚刚稀释过滤完之后的温度要尽可能接近实验条件设定的温度, 必要时采取强制快速升、降温的方法, 同时要确保每次实验准备溶液所用的时间相近。

本研究定义新配制的溶液达到既定温度的时刻为零时刻, 从零时刻开始, 至检测到溶液电导出现转折所需时间为诱导期, 由系统程序自动记录并给出, 同时检测铝酸钠溶液自发成核前后溶液吸光度变化。

实验研究了苛性比约为 1.33, 不同浓度的过饱和铝酸钠溶液在 323K、328K、333K 三个既定温度下均相成核过程中溶液电导随时间的变化规律。每一个温度条件进行 7~10 次系列浓度实验, 测定铝酸钠溶液均相成核过程的诱导期, 利用均相成核理论求解临界固-液界面能、临界成核半径、表观反应级数、临界成核功、

表观活化能等动力学和热力学信息，并将实验结果与现有研究文献作出对比，以检验铝酸钠溶液电导跟踪仪的灵敏度及可靠性。

3.4 反应过程诱导期

图 3-2 为过饱和铝酸钠溶液均相成核过程中溶液电导随时间的变化规律。整个反应过程明显分为三个阶段，第一阶段（A 区）为均相成核诱导期，第二阶段（B 区）为电导增长期，第三阶段（C 区）为电导下降期。

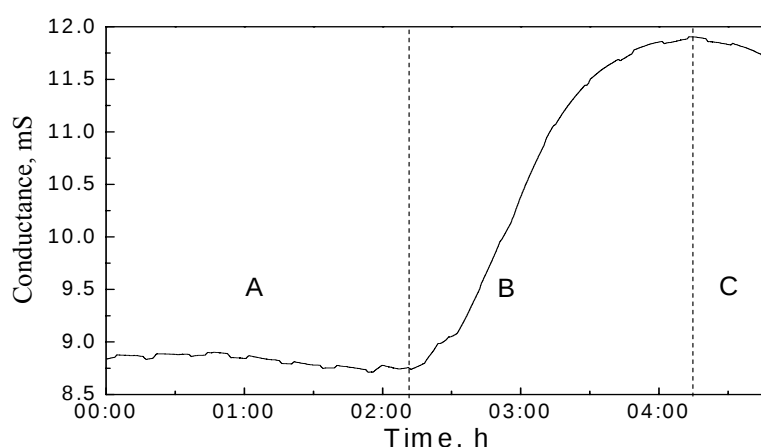


图 3-2 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程电导随时间变化曲线

$$\alpha_k=1.337, \quad Na_2O_k=110.38 \text{ g/L}, \quad T=333\text{K}$$

整个诱导期间溶液保持澄清，相对去离子水在可见光区的吸光度为零，当 $Al(OH)_3$ 结晶核群的总体粒径超过临界粒径 r_c ， $Al(OH)_3$ 晶体便开始生成，溶液也由均相变为非均相，溶液分解反应速率迅速增大^[6]，因此溶液的电导突然增大，这意味着诱导期的结束；后期电导的不断下降，是因为随着反应的不断进行， $Al(OH)_3$ 晶体颗粒不断增多，溶液逐渐混浊，干扰电导测量，吸光度的同步测定也印证了这一推断。

从微观的角度分析，铝酸钠溶液均相成核是一系列可逆的基元反应过程^[7, 40, 47, 74, 75]， $Al(OH)_3$ 结晶核的生成伴随着铝酸根离子浓度的减少和氢氧根离子浓度的增加，由于后者的导电能力比前者强，因此溶液电导应该变大，但是实际的诱导期和均相成核过程十分复杂，由图3-2可以看出，对实验数据进行滤波扣除噪声干扰后^[59, 76, 77]，A区的电导在一定幅度内仍存在明显的波动，表明诱导期间可能伴有铝酸根离子不断重构和相互转化。不同条件下的实验均获得类似的规律，实验结果如表3-4~3-6所示。

表 3-4 $T_1=323\text{K}$ 铝酸钠溶液均相成核诱导期检测结果

No.	Na_2O_k , g/L	Al_2O_3 , g/L	Al_2O_3 , e, g/L	σ	S	τ , s
1	72.5	89.27	20.90	3.286	4.29	5082
2	74.65	91.85	21.67	3.237	4.24	5943
3	82.6	101.63	24.63	3.146	4.15	8185
4	89.52	110.06	27.32	2.977	3.98	15066
5	102.49	126.19	32.68	2.899	3.90	21281
6	110.68	136.18	36.27	2.737	3.74	44668
7	117.61	144.60	39.46	2.688	3.69	56364

表 3-5 $T_2=328\text{K}$ 铝酸钠溶液均相成核诱导期检测结果

No.	Na_2O_k , g/L	Al_2O_3 , g/L	Al_2O_3 , e, g/L	σ	S	τ , s
1	72.05	88.71	23.23	2.82	3.82	15504
2	74.85	92.28	24.36	2.78	3.78	16771
3	80.40	98.43	26.65	2.72	3.72	18952
4	94.13	115.57	32.65	2.55	3.55	27828
5	104.96	129.29	37.74	2.42	3.42	39115
6	116.21	142.72	43.38	2.30	3.30	57434
7	120.25	147.53	45.49	2.26	3.26	65470

表 3-6 $T_3=333\text{K}$ 铝酸钠溶液均相成核诱导期检测结果

No.	Na_2O_k , g/L	Al_2O_3 , g/L	Al_2O_3 , e, g/L	σ	S	τ , s
1	71.13	87.58	25.53	2.43	3.43	3724
2	74.12	91.19	26.86	2.40	3.40	4128
3	81.80	100.64	30.40	2.31	3.31	5456
4	91.61	112.63	35.15	2.21	3.21	6773
5	101.85	125.41	40.41	2.10	3.10	9558
6	110.38	135.81	45.03	2.02	3.02	13453
7	118.70	145.94	49.76	1.94	2.94	17561
8	124.68	153.40	53.30	1.88	2.88	25093
9	132.78	163.49	58.29	1.80	2.80	35858
10	130.01	159.96	56.56	1.83	2.83	29996

图 3-3 为 $T_1=323\text{K}$ 、 $T_2=328\text{K}$ 、 $T_3=333\text{K}$ 下， $\alpha_k \approx 1.33$ 铝酸钠溶液过饱和度与 Na_2O_k 浓度的关系。

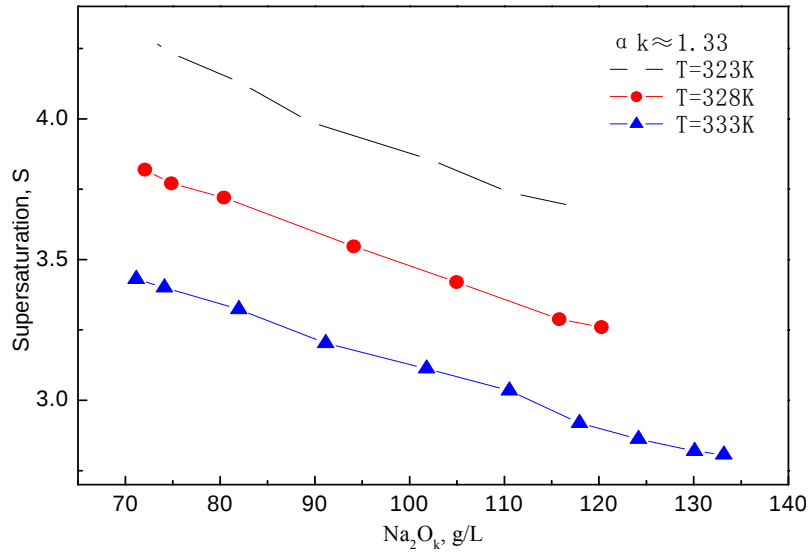


图 3-3 $\alpha_k \approx 1.33$ 铝酸钠溶液过饱和度 S 与 Na_2O_k 浓度的关系

由图 3-3 可知，对于 α_k 相同的过饱和铝酸钠溶液，同一温度下，其溶液过饱和度 S 随 Na_2O_k 浓度的增加而降低，同一 Na_2O_k 浓度下，溶液过饱和度 S 随温度的升高而降低。

3.5 固-液界面能

图 3-4 为 $T_1=323\text{ K}$ 、 $T_2=328\text{ K}$ 、 $T_3=333\text{ K}$ 下， $\alpha_k \approx 1.33$ 铝酸钠溶液过饱和度 S 与自发成核和诱导期 τ 的关系及其对数化回归处理关系图。由图 3-4 可知，同一温度下，诱导期对溶液初始过饱和度存在很强的依赖关系，相同苛性比的铝酸钠溶液的过饱和度随浓度增大而不断降低，对应的均相成核诱导期不断增长，根据李洁^[6]的研究，一方面是由于苛性比相同时，溶液的过饱和度随浓度增大而不断降低，另一方面可能由于低浓度溶液中，溶剂水充足，生长基元自由端容易水化，从而使生长基元变得相对稳定，溶液中含铝离子转化成生长基元的速度加快，促使溶液易于分解，诱导期缩短；对于溶液过饱和度一定的过饱和铝酸钠溶液，其均相成核过程的诱导期随反应温度的升高而缩短，这表明溶液实际的过饱和度比由 Misra 公式^[48]计算所的过饱和度大，这也是实验误差的一个来源。

李洁、D.S. Rossiter^[6, 36]等研究了 $T=333\text{ K}$ 下， $\alpha_k=1.4\sim 1.7$ ， $\text{Na}_2\text{O}_k>120\text{ g/L}$ 过饱和铝酸钠溶液的自发成核现象，得到的 $(\log S)^2 - \log \tau$ 关系图均分为两段，这是因为成核过程存在均相和非均相两种反应机理。根据 D.S. Rossiter 等人的研究，溶液过饱和度 $S>2.51$ 时的反应为均相反应，并假定 $\nu=2$ ，得出 $\gamma=45\pm 6\text{ mJ/m}^2$ 。本文研究的铝酸钠溶液过饱和度 S 均大于 2.51， $(\ln S)^2 - \ln \tau$ 关系图没有出现分段

现象，证明反应过程为单纯的均相反应机制^[45, 46, 78]。回归结果如表 3-7 所示。

表 3-7 不同温度下铝酸钠溶液均相成核过程 $(\ln S)^{-2}-\ln \tau$ 的回归结果

No.	实验温度 T_n/K	回归方程 $(x-(\ln S)^{-2}; y-\ln \tau)$	直线斜率 m	相关系数 R
1	323	$y = 1.7096x - 0.5741$	1.7096	0.995
2	328	$y = 0.7424x + 1.9956$	0.7424	0.997
3	333	$y = 0.6478x + 1.3118$	0.6478	0.990

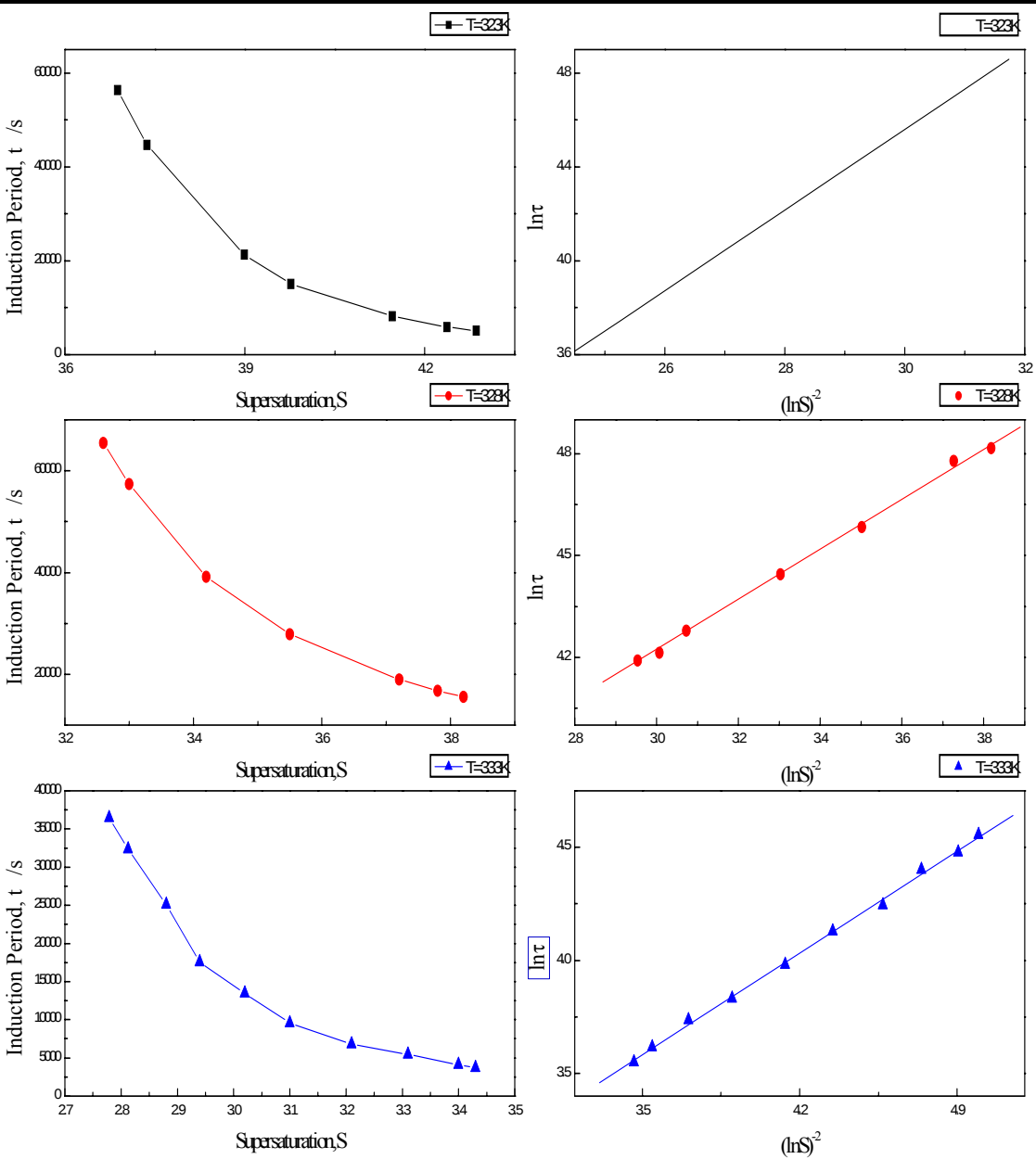


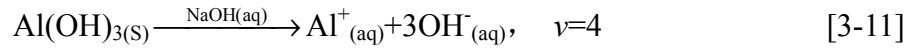
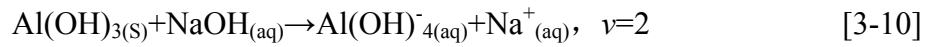
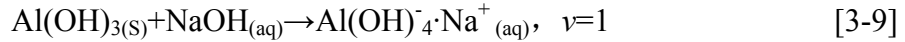
图 3-4 $\alpha_k \approx 1.33$ 铝酸钠溶液均相成核过程 $S-\tau$ 、 $(\ln S)^{-2}-\ln \tau$ 关系图

根据本文第一章文献综述第1.4节铝酸钠溶液均相成核理论，可得铝酸钠溶液均相成核过程的临界固-液界面能为

$$\gamma = kT \left[\frac{mv^2}{\beta v^2} \right]^{1/3} \quad [3-8]$$

由此可知, 求解固-液界面能的关键在于确定摩尔晶体溶解在溶剂中产生的离子数 v 。

一般认为, 根据溶液浓度、苛性比等条件的不同, gibbsite型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解于 NaOH 中的反应存在三种可能的情况^[36, 43]:



将 $v_1=1$, $v_2=2$, $v_3=4$ 分别代入式[3-8], 求解临界固-液界面能 γ , 其中, $\beta=16\pi/3$, $k=1.38 \times 10^{-23}$ J/K, $M_w=78 \times 10^{-3}$ kg/mol, $\rho=2420$ kg/m³, $N=6.02 \times 10^{23}$ mol⁻¹, $v=M_w/\rho N=5.35 \times 10^{-29}$ m⁻³, 结果如表3-8所示。

表 3-8 不同温度下铝酸钠溶液均相成核过程临界固-液界面能

No.	实验温度 T/K	直线斜率 m	$\gamma_1/\text{mJm}^{-2}(v_1=1)$	$\gamma_2/\text{mJm}^{-2}(v_2=2)$	$\gamma_3/\text{mJm}^{-2}(v_3=4)$
1	323	1.7096	28.9	45.8	72.7
2	328	0.7424	22.2	35.2	55.9
3	333	0.6478	21.5	34.2	54.3

根据化学平衡原理, 在强碱环境下, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不能完全电离为 Al^+ 和 OH^- , 所以在拜尔溶液析出gibbsite型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的过程中, 式[3-11]所表示的过程是不可能出现的。

对于 $v_1=1$, $v_2=2$, 两种情况下计算所得临界固-液界面能 γ 在0~100 mJm⁻²之间, 均与文献值吻合。因此式[3-9]、[3-10]所示的两种机理均有可能性。

通常采用Mersmann提出的经验公式^[49]对临界固-液界面能 γ 进行估算

$$\gamma = 0.414kT \left[\frac{\rho N}{M_w} \right]^{2/3} \ln \left[\frac{C_s}{C_e} \right] \quad [3-12]$$

C_s - 溶质在固相中的含量, $C_s=\rho/M_w=31.03$ kmol/ m³;

Ce- 溶质平衡浓度, $C_e = 1.16 \text{ kmol/m}^3$ 。

利用式[3-12]计算所得不同温度下铝酸钠溶液均相成核过程临界固-液界面能 γ 如表3-9所示。

表 3-9 不同温度下铝酸钠溶液均相成核过程临界固-液界面能估算值

No.	实验温度 T_n/K	临界固-液界面能 γ/mJm^{-2}
1	323	42.7
2	328	43.4
3	333	44.0

由计算结果可知, 在本文的研究条件下, gibbsite型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 NaOH 溶液中的溶解过程更可能以[3-10]式为主, 即在中等浓度过饱和铝酸钠溶液中, 中等浓度过饱和铝酸钠溶液中铝酸根离子以形态为 S_4 对称的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 形式存在, 这与目前的研究结论^[31, 36]是一致的。

3.6 临界成核半径

根据均相成核理论, 利用 Gibbs-Thomson 关系式可求得过饱和铝酸钠溶液均相成核过程理论临界成核半径 r_c 。

$$r_c = \frac{2M_w\gamma}{RT\rho \ln S} \quad [3-13]$$

计算结果如表 3-10 所示。

表 3-10 不同温度下铝酸钠溶液均相成核过程理论临界成核半径 r_c 值

No.	实验温度 T_n/K	$\ln S$	成核粒径 $r_c/\mu\text{m}$
1	323	1.30~1.46	1.8~2.0
2	328	1.18~1.34	1.5~1.7
3	333	1.04~1.23	1.5~1.9

图 3-5 是铝酸钠溶液的成核自由能图。由图 3-5 可知, 在铝酸钠溶液成核过程中, ΔG_s 随晶核半径的增大而增加, ΔG_v 随晶核半径的增大而减少, 而总成核自由能则随晶核半径的增大先由 0 处增加到最大值, 然后逐渐减少。此最大值表示在某一初始过饱和度条件下的临界成核功, 对应的晶核半径即为临界晶核半径 $r_c^{[79]}$ 。临界晶核半径随过饱和度的增加而减小。

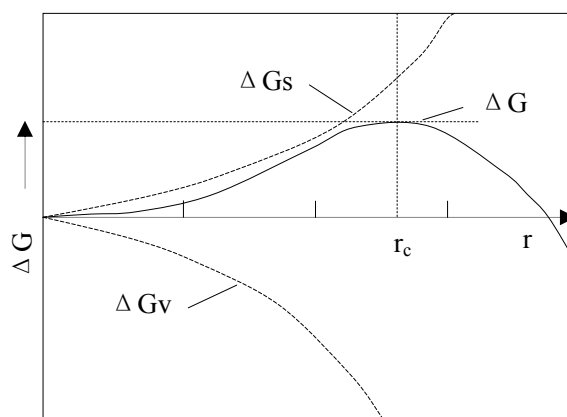


图 3-5 过饱和铝酸钠溶液的成核自由能图

由计算结果可知, 在本实验条件下, 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程理论临界成核半径在 $1.5\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 之间, 当 $r < r_c$ 时, 反应过程需要克服的 ΔG_s 太大, 溶液体系不能自动形成稳定的晶核; $r > r_c$ 时, 体积自由能变化 ΔG_v , 起主导作用, 所生成的晶核可以稳定存在并继续生长。计算结果与文献值^[19, 26, 30, 31, 34, 43, 46, 53, 78, 80, 81]相符合。

3.7 临界成核功

根据第一章所讨论的均相成核理论, 均相成核过程中的吉布斯自由能变化由面积自由能变化 ΔG_s 和体积自由能变化 ΔG_v 两部分组成

$$\Delta G_c = \Delta G_s + \Delta G_v \quad [3-14]$$

其中,

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma \quad [3-15]$$

根据 3.5 节和 3.6 节所得结果, 不同温度下的 ΔG_s 计算结果如表 3-11 所示。

表 3-11 不同温度下铝酸钠溶液均相成核过程面积自由能变化 ΔG_s 值

No.	实验温度 T/K	γ/mJm^{-2}	成核粒径 $r_c/\mu\text{m}$	面积自由能变化 $\Delta G_s/10^{-12}\text{ mJ}$
1	323	45.8	1.8~2.0	1.9~2.3
2	328	35.2	1.5~1.7	1.0~1.2
3	333	34.2	1.5~1.9	1.0~1.6

对于体积自由能变化 ΔG_v 和单位体积自由能变化 ΔG_v

$$\Delta G_v = 4\pi r^3 \Delta G_v / 3 \quad [3-16]$$

$$\Delta G_0 = -2\gamma/r_c \quad [3-17]$$

同样利用 3.5 节和 3.6 节所得结果, 计算不同温度下 ΔG_0 、 ΔG_v 值如表 3-12 所示。

表 3-12 不同温度下铝酸钠溶液均相成核过程 ΔG_0 、 ΔG_v 值

No.	实验温度 T_n/K	单位体积自由能变化 $\Delta G_0/kJ$	体积自由能变化 $\Delta G_v/10^{-12} mJ$
1	323	45.8~50.9	1.27~1.53
2	328	41.4~46.9	0.67~0.80
3	333	36.0~45.6	0.67~1.07

由[3-15]式、[3-16]式和[3-17]式可知, 在均相成核过程中, 临界成核功在数值上等于面积自由能变的三分之一, 即 $\Delta G_{cmax} = \Delta G_s/3$, 由此可得不同温度下均相成核过程中的临界成核功 ΔG_{cmax} 范围, 见表 3-13。

表 3-13 不同温度下铝酸钠溶液均相成核过程 ΔG_{cmax} 值

No.	T_n/K	$\Delta G_s/10^{-12} mJ$	$\Delta G_v/10^{-12} mJ$	$\Delta G_{cmax}/10^{-12} mJ$
1	323	1.9~2.3	1.27~1.53	0.63~0.77
2	328	1.0~1.2	0.67~0.80	0.33~0.40
3	333	1.0~1.6	0.67~1.07	0.33~0.53

$Al(OH)_3$ 晶体析出过程是化学反应控制过程, 由于临界结晶核粒度较小, 比表面积较大, 因此新相的生成要克服较大的表面自由能, 这也是铝酸钠溶液难以分解的原因之一, 事实上, 目前许多铝酸钠溶液分过程强化手段的研究中, 就有加入各种表面活性剂来降低溶液表面张力以提高分解率的做法^[73, 82-84]。

3.8 临界成核分子数

生长基元理论指出, 铝酸钠溶液中离子通过附聚形成生长基元并最终导致临界晶核的产生。根据均相成核理论, 构成结晶核的结构单元数目必须达到一个所谓的“临界成核分子数”才能形成稳定的结晶核, 如式[3-18]所示。这里的“分子”是指由稳定生长基元形成的、可以直接形成临界结晶核的结构单元。

$$N_c = \frac{32\pi N M_w^2 \gamma^3}{3\rho^2 R^3 T^3 (\ln S)^3} \quad [3-18]$$

分别将不同温度下的临界固液界面能和 $N=6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$,

$M_w=78\times 10^{-3}\text{kg/mol}$, $\rho=2420\text{kg/m}^3$ 代入[3-18]式, 作出临界晶核的分子数随过饱和度的变化关系图^[17, 46, 51, 52, 81, 85, 86], 如图 3-6 所示。由图可知, 对于本实验条件下过饱和度 $S=2.8\sim 4.3$ 铝酸钠溶液初级均相成核过程, $T=323\text{ K}$ 时, 其临界分子数较大, 为 $N_c=4\sim 10$; $T=328\text{ K}$ 、 333 K 时的临界成核分子数较为接近, 且相对 $T=323\text{ K}$ 时较小, 为 $N_c=1\sim 4$ 。

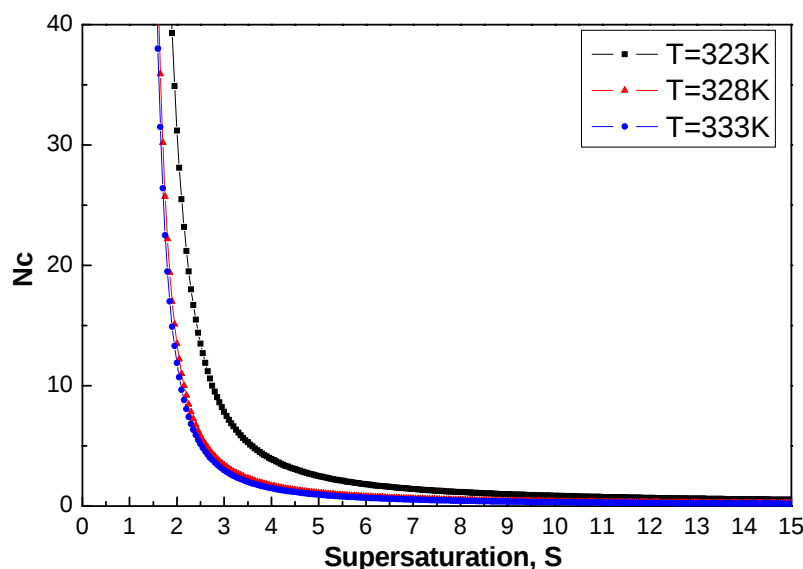


图 3-6 过饱和铝酸钠溶液临界晶核的分子数

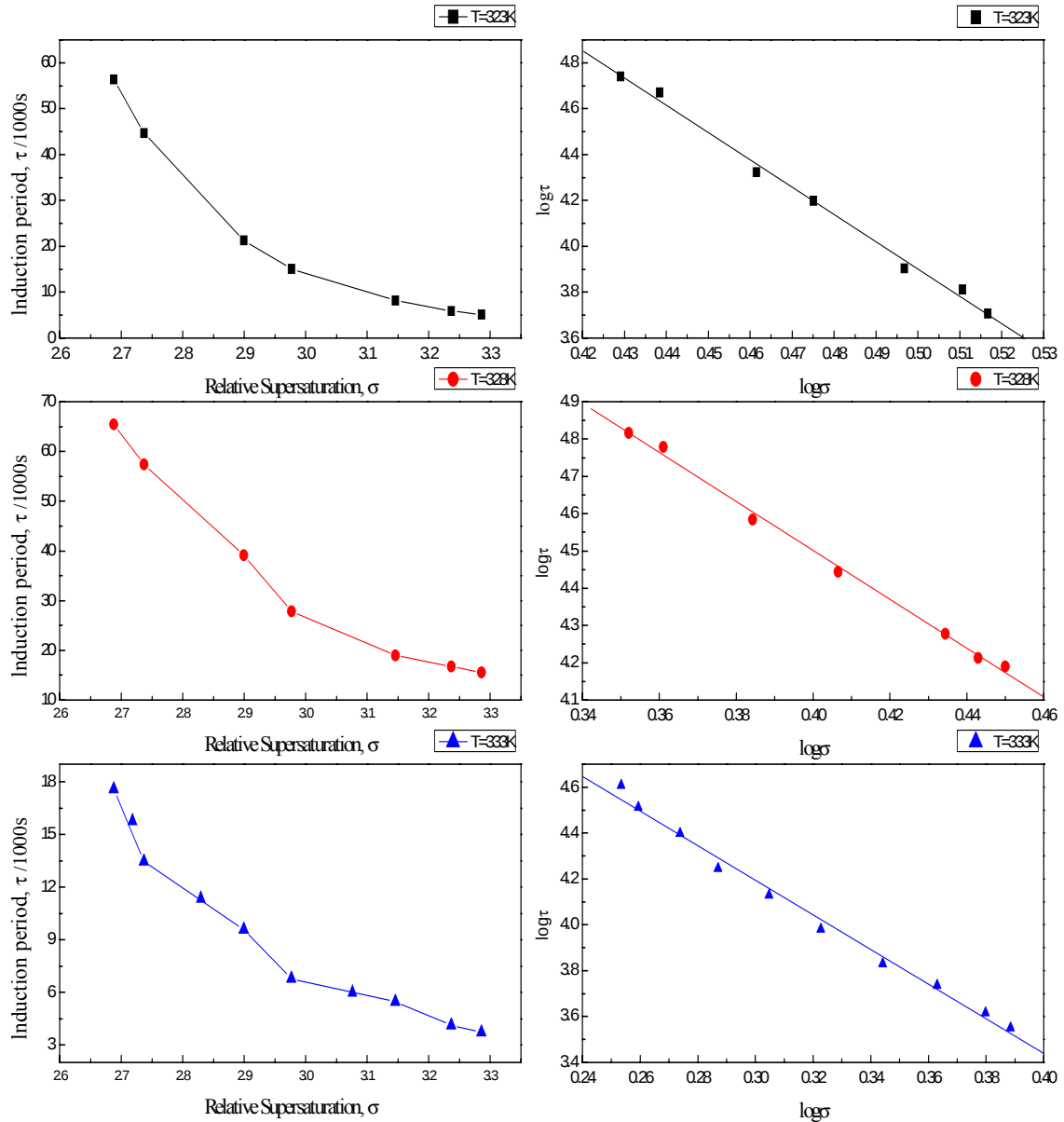
3.9 表观成核反应级数

化学反应的动力学速率方程通常以幂函数的形式表达, 而各反应物的级数之和称为总反应级数。反应级数的大小反映了反应物浓度对反应速率的影响程度, 并能对推测反应机理以启发, 但对于复杂反应而言, 总反应级数并不能表达具体的反应历程, 只是从表观上反应出某种反应物的浓度或相对过饱和度对反应速率的作用大小, 故称为表观反应级数, 它是研究复杂反应的重要指标。根据表 3-4~3-6 所示实验结果, 利用均相成核理论, 做不同温度下的 $\log\sigma\text{-}\log\tau$ 关系图并进行线性回归, 结果如图 3-7 所示。

根据均相成核理论, $\log\tau\text{-}\log\sigma$ 直线斜率的绝对值即为成核反应过程的表观反应级数 n 。回归结果如表 3-14 所示。

表 3-14 不同温度下铝酸钠溶液均相成核过程 $\log\tau\text{-}\log\sigma$ 的回归结果

No.	实验温度 T/K	回归方程($x\text{-}(\log\sigma)^2$; $y\text{-}\log\tau$)	直线斜率- n	相关系数 R
1	323	$y = -11.8936x + 9.8481$	11.9	0.997
2	328	$y = -7.5529x + 6.4601$	7.6	0.995
3	333	$y = -6.5619x + 7.1261$	6.7	0.998

图 3-7 $\alpha_k \approx 1.33$ 铝酸钠溶液均相成核过程 τ - σ 、 $\log \tau$ - $\log \sigma$ 关系图

本研究中, $T_1=323$ K 时, 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程的表现反应级数 $n_1=11.9$; $T_2=328$ K 时, $n_2=7.6$; $T_3=333$ K 时, $n_3=6.7$, 根据表现反应级数的大小可以推论, 本实验条件下铝酸钠溶液的成核过程是均相控制机理, 是化学反应过程, 成核速率强烈依赖于溶液的相对过饱和度。 $T_2=328$ K、 $T_3=333$ K 时的反应级数较为接近, 而与 $T_1=323$ K 下的反应级数 $n_1=11.9$ 相差较远, 一方面可能是由于随着温度的降低, 溶液结构发生变化, 成核过程的控制机理也发生了变化所致^[26]; 另一方面可能是因为在 $T=323$ K 时采用 Misra 公式计算溶液过饱和度误差较大所致。 现有研究一般集中在 $T=328$ K 以上, 一般情况下铝酸钠溶液均相成核过程的表现反应级数在 5~8 左右^[6, 11, 31, 36, 79, 87], 本文研究结果与之

吻合。

3.10 表观活化能

为了进一步讨论温度对铝酸钠溶液均相成核过程的影响，利用阿伦尼乌斯速率常数表达式^[31, 49, 88, 89]估算成核反应过程的活化能。

$$k_n = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad [3-19]$$

k_n -成核速率常数； k_0 -指前因子； E_a -反应活化能。将[3-19]式对数化处理

$$2.303 \log k_n = 2.303 \log k_0 - E_a/RT \quad [3-20]$$

图 3-7 中 $\log \tau$ - $\log \sigma$ 直线截距为 $\log(K/k_n)$ ，利用三种温度下 $\log \tau$ - $\log \sigma$ 直线截距，可求出成核反应活化能 $E_a=50.2$ kJ/mol。Harris D. R.等^[11]在类似条件下获得的结果为 $E_a=55$ kJ/mol；Van Straten H. A.^[90]和 Veessler S.等^[85]分别得出成核过程的活化能在 50~90 kJ/mol 之间的结果，本实验结果与之相似。

3.11 小结

采用自行研制的铝酸钠溶液电导在线跟踪，结合均相成核理论，研究了苛性比 $\alpha_k=1.337$ ，苛性钠 $Na_2O_k \approx 70$ g/L~140 g/L 的系列溶液在 $T_1=323$ K、 $T_2=328$ K、 $T_3=333$ K 下的均相成核过程。

研究表明，本实验条件下，铝酸钠溶液的成核过程是均相成核控制机理，属化学反应过程，均相成核过程固-液界面能 $\gamma \approx 34 \sim 35$ mJm⁻²，临界成核半径 $r_c \approx 1.5 \sim 2.0$ μ m，临界成核功 $\Delta G_{cmax} = 0.33 \sim 0.77 \times 10^{-12}$ mJ，表观反应级数 $n \approx 6 \sim 8$ ，表观活化能 $E_a=50.2$ kJ/mol。研究结果与文献值相吻合，说明铝酸钠溶液电导在线跟踪仪在本实验研究中具有很高的灵敏度，能方便准确地测定过饱和铝酸钠溶液均相成核诱导期，在溶液均相成核动力学研究领域具有很好的应用价值。

第四章 结 论

本文采用自行研制的铝酸钠溶液电导在线跟踪仪,研究铝酸钠溶液均相成核动力学过程。实验研究苛性比 $\alpha_k=1.337$, 苛性钠浓度 $Na_2O_k=50\sim110$ g/L的过饱和铝酸钠溶液,在 $T_1=323$ K, $T_2=328$ K和 $T_3=333$ K三种温度下进行溶液均相成核过程诱导期测定,研究结果如下:

1. 通过测定过饱和铝酸钠溶液均相成核过程中溶液电导随时间的变化规律可知,整个反应过程明显分为三个阶段,第一阶段为均相成核诱导期,第二阶段为电导增长期,第三阶段为电导下降期。
2. 诱导期对溶液初始过饱和度存在很强的依赖关系,相同苛性比的铝酸钠溶液的过饱和度随浓度增大而不断降低,对应的均相成核诱导期不断增长;相同苛性比和过饱和度铝酸钠溶液均相成核诱导期随温度上升而缩短,表明在本实验条件下溶液真实过饱和度与采用 Misra 经验公式计算值有较大误差。
3. 过饱和铝酸钠溶液在整个诱导期间保持澄清,相对去离子水在可见光区的吸光度为零,对实验数据进行滤波扣除噪声干扰后,第一阶段期间溶液电导在一定幅度内仍存在明显的波动,表明诱导期间可能伴有铝酸根离子不断重构和相互转化。
4. 研究得到实验条件下,过饱和铝酸钠溶液均相成核过程中的固-液界面能 $\gamma\approx34\sim35$ mJm⁻²; 临界成核半径 $r_c\approx1.5\sim2.0$ μm ; 临界成核功 $\Delta G_{cmax}=0.33\sim0.77\times10^{-12}$ mJ,表观反应级数 $n\approx6\sim8$,表观反应活化能 $E_a=50.2$ kJ/mol。计算结果表明铝酸钠溶液成核过程为单纯的均相反应机制,且成核速率与溶液相对过饱和度存在较强的依赖关系,整个成核过程属化学控制过程。

综上所述,本文采用电导测量技术,结合溶液均相成核理论,研制开发了铝酸钠溶液电导在线跟踪仪,通过在线检测铝酸钠溶液均相成核过程中溶液电导随时间变化规律,确定反应诱导期,进而进行相关理论计算,得出反应过程的基本规律。本套设备制作工艺简单,仪器设计时充分考虑了铝酸钠溶液特点,适用于强碱性溶液电导的测定,同时操作简便。研究计算结果与现有文献结果相吻合,表明该套仪器既满足铝酸钠溶液均相成核研究过程所要求的精度和准确度,又避免了常规检测方法精度不够,而新型多种仪器联用法设备要求高、操作繁冗的缺点,因此,该套仪器在溶液均相成核动力学研究领域具有很好的应用价值。

参考文献

- [1] 车玲. 我国氧化铝工业技术现状与发展趋势. 世界有色金属 2005, 5 14~19
- [2] 张伦和; 何静华; 张颖. 我国氧化铝工业现状及发展对策. 轻金属 2006, 2 3~7
- [3] 陈祺; 关慧勤; 熊慧. 世界铝工业资源—铝土矿、氧化铝开发利用情况. 世界有色金属 2007, 1 27~33
- [4] 王恭敏. 国内外铝工业发展状况及我国铝工业政策. 有色设备 2007, 3 1~9
- [5] 黄茜蕊; 黄仲权. 我国铝资源、铝工业现状、问题与发展. 矿产保护与利用 2007, 3 10~15
- [6] 李洁. 过饱和铝酸钠溶液结构及分解机理的研究: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2002
- [7] 李小斌; 潘军; 刘桂华. 从铝酸钠溶液中析出一水软铝石的实验研究. 中南大学学报(自然科学版) 2006, 37 (1):25~29
- [8] 张立群. 当前我国经济形势和铝工业发展分析. 中国金属通报 2006, (16):3~5
- [9] R., L. E. The raman Spectra and structure of aluminate and zincate ions. Chemical Physics 1952, 5 (20):536~546
- [10] Addai-Mensah Jonas; Li Jun; A., P. C. The structure and interactions of species in supersaturated caustic aluminate solutions. Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing 2002, 10 (5-6):553~566
- [11] Damien R. Harris; Roland I. Keir; Clive A. Prestidge; Thomas, J. C. A dynamic light scattering investigation of nucleation and growth in supersaturated alkaline sodium aluminate solutions (synthetic Bayer liquors). Colloids and Surfaces A 1999, 154 (3):343~352
- [12] Dean Ilievski; Murray Rudman; Metcalfe, G. The separate roles of shear rate and mixing on gibbsite precipitation. Chemical Engineering Science 2001, 56 (7):2521~2530
- [13] Helen R. Walting; Sean D. Fleming; Wilhelm van Bronswijk; Rohl, A. L. Ionic structure in caustic aluminate solutions and the precipitation of gibbsite. Journal of Chemical Society 1998, 204 (1-2):3911~3917
- [14] Liu, Y.; Sethuraman G.; Wu Wenju; Nancollas G.H.; M., G. Crystallization of fluorapatite in the presence of hydroxyapatite seeds and of hydroxyapatite in the presence of fluorapatite seeds. Journal of Colloid and Interface Science 1997, 186

(1):102~109

- [15] Jun Li; Clive A. Prestidge; Addai-Mensah, J. Viscosity, density, and refractive index of aqueous sodium and potassium aluminate solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2000, 45 (4):665~671
- [16] Ma Shuhua; ZHENG Shili; XU Hongbin; Yi, Z. Spectra of sodium aluminate solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2007, 17 (4):853~857
- [17] Manijeh M. Reyhani; Sawsan J. Freij; Parkinson, G. M. In situ atomic force microscopy investigation of the growth of secondary nuclei produced by contact of different growth faces of potash alum crystals under supersaturated solutions. *Journal of Crystal Growth* 1999, 198 (199):258~263
- [18] S. Lloyd; S. M. Thurgate; R. M. Cornell; Parkinson, G. M. Atomic force microscopy of gibbsite. *Applied Surface Science* 1998, 135 (1-4):178~182
- [19] Sawsan J. Freij; Gordon M. Parkinson; Reyhani, M. M. Atomic force microscopy study of the growth mechanism of gibbsite crystals. *Journal of Chemical Physics* 2004, 6 (1-4):1049~1055
- [20] Sean D. Fleming; Andrew Rohl; Mei-yin Lee; Gale, J. Atomistic modelling of gibbsite: surface structure and morphology. *Journal of Crystal Growth* 2000, 209 (1):159~166
- [21] Tamas Radnal; Peter M. May; Glenn T. Hefter; Sipos, P. Structure of aqueous sodium aluminate solutions: a solution X-ray Diffraction study. *Journal of Physical Chemistry* 1998, 102 (40):7841~7850
- [22] Terri J. Soar; James A. Counter; Gerson, A. R. A static light and S-ray scattering study of supersaturated caustic aluminate liquors. *Langmuir* 2000, 16 (11):4784~4791
- [23] Yun Chen; Qiming Feng; Kun Liu; Chen, Y. Study on the structure of bayer liquor with spectroscopy and MD simulation. *Chemical Physics Letters* 2006, 422 (4-6):406~411
- [24] 李洁; 陈启元; 张平民. 中等浓度过饱和铝酸钠溶液自发成核过程的 Raman 光谱研究. *中国学术期刊文摘(科技快报)* 2001, 7 (8):1008~1010
- [25] 朱维良. 分子间相互作用的量子化学研究方法. *化学进展* 1999, 11 (3):247~253
- [26] Huixin Li; Jonas Addai-Mensah; Thomas, J. C. The crystallization mechanism of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from sodium aluminate solutions. *Journal of crystal growth* 2005, 279 (3-4):508~520

- [27] Huixin Li; Jonas Addai-Mensah; John C. Thomas; Gerson, A. R. A study of colloidal Al(III)-containing species in fresh/caustic aluminate solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2003, 223 (1-3):83~94
- [28] Soar Terri J.; Counter James A.; Gerson, A. R. Static light and X-ray scattering study of supersaturated caustic aluminate liquors. *Langmuir* 2000, 16 (11):4784~4791
- [29] D. W. Schaefer; R. A. Shelleman; K. D. Keefer; Martin, J. E. Equilibrium structure and rigidity of alumina polymers. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics* 1986, 140 (1-2):105~113
- [30] J. Y. Bottero; M. Axelos; D. Tchoubar; J. M. Cases; J. J. Fripiat; Fiessinger, F. Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from keggin Al₁₃ polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* 1987, 117 (1):47~57
- [31] Jun Li; Clive A. Prestidge; Addai-Mensah, J. The influence of alkali metal ions on homogeneous nucleation of Al(OH)₃ crystal from supersaturated caustic aluminate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 2000, 224 (2):317~324
- [32] Andrea R. Gerson; James A. Counter; Cookson, D. J. Influence of solution constituents, solution conditioning and seeding on the crystalline phase of aluminium hydroxide using in situ X-ray diffraction. *Journal of Crystal Growth* 1996, 160 (3-4):346~354
- [33] Gale Julian D.; Rohl Andrew L.; Watling Helen R.; M., P. G. Theoretical investigation of the nature of aluminum-containing species present in alkaline solution. *Journal of Physical Chemistry B* 1998, 50 (10):10372~10382
- [34] Moolenaar R. J.; C., E. J. The structure of the aluminate ion in solutions at high PH. *Journal of Physical Chemistry* 1970, 74 (20):3629~3636
- [35] 陈念贻. 氧化铝生产的物理化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1965.
- [36] D.S. Rossiter; P.D. Fawell; D. Ilievski; Parkinson, G. M. An investigation of the unseeded nucleation of gibbsite, Al(OH)₃, from synthetic bayer liquors. *Journal of Crystal Growth* 1998, 191 (3):525~536
- [37] Lee Mei-Yin; Rohl A. L.; Gale J. D.; Parkinson G. M.; J., L. F. Influence of metal ion inclusion on the morphology of gibbsite. *Chemical Engineering Research & Design, Transactions of the Institute of Chemical Engineers, Part A* 1996, 74 (A7):739~743
- [38] Gale Julian D.; Rohl Andrew L.; Watling Helen R.; M., P. G. Theoretical investigation of the nature of aluminum-containing species present in alkaline

- solution. *Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102 (50):10372~10382
- [39] Freij Sawsan J.; Parkinson Gordon M.; M., R. M. Direct observation of the growth of gibbsite crystals by atomic force microscopy. *Journal of Crystal Growth* 2004, 260 (1-2):232~242
- [40] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学. 北京: 科学出版社, 1999.
- [41] 施尔畏, 仲维卓. 关于负离子配位多面体生长基元. *中国科学(E 辑)* 1998, 28 (1):37~45
- [42] H. A. Van Straten; M. A. A. Schoonen; Bruyn, P. L. D. Precipitation from supersaturated aluminate solutions. III. Influence of alkali ions with special reference to Li^+ . *Journal of Colloid and Interface Science* 1985, 103 (2):493~507
- [43] James A. Counter; Jonas Addai-Mensah; Ralaton, J. The formation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals from supersaturated sodium aluminate solutions revealed by cryovitrification-transmission electron microscopy. *Colloids and Surfaces A* 1999, 154 (3):389~398
- [44] Johnston Cliff T.; Agnew Stephen F.; Schoonover Jon R.; W., K. J. Raman study of aluminum speciation in simulated alkaline nuclear waste. *Environmental Science and Technology* 2002, 36 (11):2451~2458
- [45] Komarov, V. F.; Garside, J.; Mullin, J. W. Technique for investigating primary nucleation in stagnant solutions. *Chemistry and Industry* 1976, 3 (7):119~120
- [46] Otakar Söhnel; Mullin, J. W. Interpretation of crystallization induction periods *Journal of Colloid and Interface Science* 1988, 123 (1):43~50
- [47] Mullin, J. W. *Crystallization*. London: Butterorth-Heineman Ltd., 1993.
- [48] C. Misra; T. White, E. Kinetics of crystallization of aluminium trihydroxide from seeded caustic aluminate solution. *Chem. Eng. Progr. Sympos. ser.* 1970, 110 (2):53~64
- [49] Mersmann, A. Calculation of interfacial tensions. *Journal of Crystal Growth* 1990, 102 (4):841~847
- [50] 李洁; 陈启元; 尹周澜; 张平民. 过饱和铝酸钠溶液结构性质与分解机理研究现状. *化学进展* 2003, 15 (3):170~177
- [51] Yifei Zhang; Yinghui Li; Zhang, Y. Supersolubility and induction of aluminosilicate nucleation from clear solution. *Journal of Crystal Growth* 2003, 254 (1-2):156~163
- [52] Smith Peter; Geraldine, W. Measurement of very slow growth rates during the induction period in aluminum trihydroxide growth from Bayer liquors. *Light Metals*

1993, 4 (1):113~117

[53] Sohnel O.; Mullin J. W. A method for the determination of precipitation induction periods. *Journal of Crystal Growth* 1978 44 (4):377~382

[54] 上官正. 过饱和铝酸钠溶液的诱导期. *轻金属* 1994, 8 22~24

[55] H. A. Van Straten; Bruyn, P. L. D. Precipitation from supersaturated aluminate solutions. II. Role of temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 1984, 102 (1):206~277

[56] 陈金身; 陈方平; 陈云峰. 电导率法和光度法测定乙醇含量. *理化检验-化学分册* 2003, 39 (7):408~409

[57] 叶于炳. 关于纯水电导率测定中电导池常数选择的商榷. *华东电力* 1998, 3 22~24

[58] 吴辉煌. 电化学. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[59] 藤 岛; 震, 陈. 电化学测定方法. 北京: 北京大学出版社, 1995.

[60] 张绍衡. 电化学分析法. 重庆: 重庆大学出版社, 1994.

[61] 杨孙楷. 电化学式分析仪器. 北京: 机械工业出版社, 1983.

[62] 强锡富. 传感器. 北京: 机械工业出版社, 1989.

[63] 中华人民共和国技术监督局. GB6908-86. 电导率的测定. 北京: 中国标准出版社, 1990.

[64] 中华人民共和国技术监督局.; YS/T78-94. 冶金行业标准-氧化铝化学分析方法. 北京: 中国标准出版社, 1994.

[65] 林清祥. Visual Basic 6.0 程序设计实务入门. 北京: 中国铁道出版社, 2002.

[66] 吴目诚; 吴秉柔. 精彩 Visual Basic 6.0 程序设计. 北京: 科学出版社, 2002.

[67] 库拉塔; Kurata; 曹康; 于冬梅. Visual Basic 5 对象开发教程. 北京: 人民邮电出版社, 1998.

[68] 张乐强; 林永. Visual Basic 6.0 用户编程手册. 北京: 人民邮电出版社, 1999.

[69] 李昌禧. 智能仪表原理与设计. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[70] 范逸之; 陈立元; 孙德萱. 利用 Visual Basic 实现串并行通信技术. 北京: 清华大学出版社, 2001.

[71] 卡里克; 田良. 计算机与仪器测量、接口和控制电路实用手册. 北京: 国防工业出版社, 1989.

[72] 周安宁; 张新猛; 吕会红; 李月梅. 数据库应用案例教程: ACCESS. 北京: 清华大学出版社, 2007.

[73] 张艾民. 二元醇添加剂对铝酸钠溶液种分过程的影响: [硕士学位论文].

长沙: 中南大学, 2007

[74] 李洁; 陈启元; 张平民. 三水铝石晶体生长基元的研究. 中国稀土学报 2000, 18 179~182

[75] 王琪. 化学动力学导论. 长春: 吉林人民出版社, 1982.

[76] 珀西瓦尔; 沃尔登; 程正兴. 时间序列分析的小波方法. 北京: 机械工业出版社, 2006.

[77] 周林, 殷侠. 数据采集与分析技术. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2005.

[78] Li Huixin; Jonas Addai-Mensah; John C. Thomas; Gerson, A. R. The influence of Al(III) supersaturation and NaOH concentration on the rate of crystallization of Al(OH)₃ precursor particles from sodium aluminate solutions. Journal of Colloid and Interface Science 2005, 286 (2):511~519

[79] F., O. N. Determination of the size of the elementary crystallization nucleus from acoustic measurements. Soviet Physics Crystallography 1962, 7 (2):237~240

[80] Tian S. Li; Iztok Livk; Ilievski, D. Supersaturation and temperature dependency of gibbsite growth in laminar and turbulent flows. Journal of Crystal Growth 2003, 258 (3-4):409~419

[81] S. J. Nawrah; M. M. K. Khan; Welsh, M. C. An experimental study of scale growth rate and flow velocity of a super-saturated caustic-aluminate solution. International Journal of Mineral Processing 2006, 80 (2-4):116~125

[82] 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. 化工学报 2005, 56 (12):2434~2439

[83] 吴晓华, ; 陈滨, ; 李晓斌, ; 刘云峰. 表面活性剂强化铝酸钠晶种分解的研究进展. 江西有色金属 2006, 20 (2):13~19

[84] 陈文汨; 阳征会; 张利; 阳征保. 结晶添加剂强化铝酸钠溶液种分过程的研究. 湖南有色金属 2002, 18 (6):23~26

[85] Veessler S.; R., B. Growth kinetics of hydrargillite Al(OH)₃ from caustic soda solutions. Journal of Crystal Growth 1994, 142 (1-2):177~183

[86] Shortt, D. W.; Roessner Dierk; J., W. P. Absolute measurement of diameter distributions of particles using a multiangle light scattering photometer coupled with flow field-flow fractionation. American Laboratory 1996, 28 (17):21~28

[87] Andrea R. Gerson; John Ralaton; Smart, R. S. C. An investigation of the mechanism of gibbsite nucleation using molecular modelling. Colloids and Surfaces A 1996, 110 (1):105~117

[88] Bennema P.; O., S. Interfacial surface tension for crystallization and

precipitation from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth* 1990, 102 (3):547~556

[89] Addai-Mensah Jonas; Li Jun; A., P. C. Aggregation behaviour of gibbsite crystals in supersaturated sodium and potassium aluminate liquors. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* 2002, 10 (5-6):539~551

[90] H. A. Van Straten; Bruyn, P. L. D. Precipitation from supersaturated aluminate solutions. II. Role of temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 1984, 102 (1):260~277

附录 源程序清单

1. 用户登录界面源程序

Function Chazaozhifu(SF_banhao) As Integer '判断字符串中是否有非数值字符

Dim ZZ%, ZZ0%, ZZ1%

ZZ = Len(SF_banhao)

For ZZ0 = 1 To ZZ Step 1

ZZ1 = Asc(Mid\$(SF_banhao, ZZ0, ZZ0))

If ZZ1 < 48 Or ZZ1 > 57 Then

Chazaozhifu = Chazaozhifu + 1

End If

Next ZZ0

End Function

Sub XJYH(dbDatabase) '新建用户及工号

Dim tdExample As TableDef

Dim Banhao As Field

Dim Xinhao As Field

Dim Celiangcanshu As Field

Dim Zhucanshu As Field

Dim Fucanshu As Field

Dim Fenxuanjieguo As Field

Dim Jiruriqi As Field

Dim Jirutime As Field

Set dbDatabase = OpenDatabase(SF_wenjian)

Set tdExample = dbDatabase.CreateTableDef(SF_yonghu + "-" + SF_banhao)

Set Banhao = tdExample.CreateField("编号", dbText, 5)

'Set Xinhao = tdExample.CreateField("型号", dbText, 40)

Set Celiangcanshu = tdExample.CreateField("测试结果", dbText, 3)

Set Fenxuanjieguo = tdExample.CreateField("分选结果", dbText, 10)

Set Jiruriqi = tdExample.CreateField("测试日期", dbText, 20)

Set Jirutime = tdExample.CreateField("测试时间", dbText, 20)

```
tdExample.Fields.Append Banhao
'tdExample.Fields.Append Xinhao
tdExample.Fields.Append Celiangcanshu
'
' tdExample.Fields.Append Zhucanshu
tdExample.Fields.Append Fucanshu
tdExample.Fields.Append Fenxuanjieguo
tdExample.Fields.Append Jiruriqi
tdExample.Fields.Append Jiruntime

dbDatabase.TableDefs.Append tdExample

End Sub
```

```
Sub XJ(SF_wenjian)      '新建数据库
Dim dbDatabase As Database
Dim tdExample As TableDef
Dim Banhao As Field
Dim Xinhao As Field
Dim Celiangcanshu As Field
Dim Zhucanshu As Field
Dim Fucanshu As Field
Dim Fenxuanjieguo As Field
Dim Jiruriqi As Field
Dim Jiruntime As Field

Set dbDatabase = CreateDatabase(SF_wenjian, dbLangGeneral), dbEncrypt)
Set tdExample = dbDatabase.CreateTableDef(SF_yonghu + "-" + SF_banhao)

Set Banhao = tdExample.CreateField("编号", dbText, 5)
Set Celiangcanshu = tdExample.CreateField("测试结果", dbText, 40)
Set Fenxuanjieguo = tdExample.CreateField("分选结果", dbText, 20)
Set Jiruriqi = tdExample.CreateField("测试日期", dbText, 20)
Set Jiruntime = tdExample.CreateField("测试时间", dbText, 20)

tdExample.Fields.Append Banhao
```

```
'tdExample.Fields.Append Xinhao
tdExample.Fields.Append Celiangcanshu
'   tdExample.Fields.Append Zhucanshu
'   tdExample.Fields.Append Fucanshu
tdExample.Fields.Append Fenxuanjieguo
tdExample.Fields.Append Jiruriqi
tdExample.Fields.Append Jiruntime

dbDatabase.TableDefs.Append tdExample

End Sub
```

```
Private Sub Command3_Click()
Dim ZZ0%, ZZ%
SF_yonghu = Text2(0).Text
SF_banhao = Text3(1).Text
SF_wenjian = Text1(2).Text
If SF_yonghu = "" Then
    ZZ = MsgBox("        用户名出错或未输入        ", , "打开数据库")
    Text2(0).SetFocus
    GoTo SF2
End If
ZZ = Len(SF_banhao)                '判断工号字符长度
If ZZ > 4 Then
    SF_banhao = Left$(SF_banhao, 4) '工号字符长度>4, 取前四位
End If
ZZ = Chazaozhifu(SF_banhao)        '判断字符串中是否有非数值字符
If ZZ <> 0 Then
    ZZ = MsgBox("        用户工号出错或未输入        ", , "打开数据库")
    Text3(1).SetFocus
    GoTo SF2
End If
If SF_banhao = "" Then
    ZZ = MsgBox("        用户工号出错或未输入        ", , "打开数据库")
    Text3(1).SetFocus
```

```
GoTo SF2
End If
If SF_wenjian = "" Then
WJC: ZZ = MsgBox("      数据库名出错或未输入      ", , "打开数据库")
    Text1(2).SetFocus
    GoTo SF2
End If
ZZ0 = SF_wenjian      '取小数点前的字符作为文件名
If ZZ0 = 0 Or ZZ0 = 1 Then      '判断文件名是否有效
    GoTo WJC
End If
SF_wenjian = Left$(SF_wenjian, ZZ0) '判断文件名中是否有非法字符
ZZ0 = InStr(SF_wenjian, " ") + InStr(SF_wenjian, "-") + InStr(SF_wenjian, "/")
ZZ0 = ZZ0 + InStr(SF_wenjian, "\") + InStr(SF_wenjian, ";")
ZZ0 = ZZ0 + InStr(SF_wenjian, "") + InStr(SF_wenjian, "*")
ZZ0 = ZZ0 + InStr(SF_wenjian, ",") + InStr(SF_wenjian, ":")
ZZ0 = ZZ0 + InStr(SF_wenjian, "/" ) + InStr(SF_wenjian, "\"")
ZZ0 = ZZ0 + InStr(SF_wenjian, "[") + InStr(SF_wenjian, "]")
ZZ0 = ZZ0 + InStr(SF_wenjian, ":") + InStr(SF_wenjian, "\"")
ZZ0 = ZZ0 + InStr(SF_wenjian, ",") + InStr(SF_wenjian, ":")
ZZ0 = ZZ0 + InStr(SF_wenjian, "=") + InStr(SF_wenjian, "?")
If ZZ0 <> 0 Then
    GoTo WJC
End If

SF_wenjian = App.Path + "\" + SF_wenjian + ".mdb" '在当前目录下新建数据库
If Dir(SF_wenjian) = "" Then      '查找文件是否存在
    ZZ = MsgBox("      数据库不存在，是否新建此数据库?      ", 33, "新建数据库")
End If
If ZZ = 2 Then
    Text1(2).SetFocus      '重新输入数据库名称
    GoTo SF2
Else: XJ (SF_wenjian)      '新建数据库
End If
```

End If

On Error GoTo SF3 '用户及工号没有时处理

Set dbDatabase = OpenDatabase(SF_wenjian)

Set tdExample = dbDatabase.OpenRecordset(SF_yonghu + "-" + SF_banhao)

SF3:

If Err = 3078 Then

ZZ = MsgBox(" 用户及工号不存在，是否新建此用户及工号？ ", 33, "新建用户及工号")

If ZZ = 2 Then

Text2(0).SetFocus '重新输入用户及工号

GoTo SF2

Else: XJYH (dbDatabase) '新建用户及工号

End If

End If

Unload Form1

Form3.Show

SF2: 'Unload Form1

End Sub

Private Sub Command4_Click()

Form1.Hide

End

End Sub

2. 功能界面源程序

'打开数据库

Sub OPEN_DATA(SF_wenjian)

Dim ZZ As Integer

On Error Resume Next

Set dbDatabase = OpenDatabase(SF_wenjian) '打开数据库

Set tdLabel = dbDatabase.OpenRecordset(SF_yonghu + "-" + SF_banhao)

```

ZZ = tdLabel.Fields.Count           '查找数据库中此表中的数据项
If tdLabel.EOF Then ZZ = 0: GoTo SF0
tdLabel.MoveLast
ZZ = tdLabel.Fields(0).Value        '读最后元件的编号值
SF0:
If ZZ > 99999 Then ZZ = 0           '记录数据大于 99999 时清空
SF_ceshibianhao = ZZ
Label3(2) = Trim(STR$(SF_ceshibianhao))
End Sub

```

```

Sub Write_wenjian(ZZ As Integer)    '写记录，Y 为分选结果
Dim Z0$, ZZ0%
Z0 = Label3(0)
If Z0 = "--ERROR--" Then Exit Sub
tdLabel.AddNew                     '记录指针下移行
SF_ceshibianhao = SF_ceshibianhao + 1
If SF_ceshibianhao > 99999 Then SF_ceshibianhao = 0
Label3(2) = Trim(STR$(SF_ceshibianhao))
tdLabel.Fields(0).Value = SF_ceshibianhao '写入元件的编号值
tdLabel.Fields(1).Value = Label3(0)      '写入元件的主参数测试值
Select Case ZZ
    Case 0
        Z0 = "无"
    Case 1
        Z0 = "HIGH"
    Case 2
        Z0 = "PASS"
    Case 3
        Z0 = "LOW"
End Select
tdLabel.Fields(2).Value = Z0            '写入元件的分选结果
tdLabel.Fields(3).Value = Date$         '写入元件记录的日期
tdLabel.Fields(4).Value = Time$         '写入元件的记录时间
tdLabel.Update
End Sub

```

```
Private Sub Check1_Click()                '记录数据开关
If Check1.Value Then
    SF_jilu = 1
Else
    SF_jilu = 0
End If
End Sub
```

```
Private Sub CC_Click()                    '参数选择：C
If TXD_OK = 1 Then Exit Sub
CC.Checked = True
RR.Checked = False
LL.Checked = False
OutT(1) = &H10
OutT(2) = &H20
MSComm1.Output = OutT
End Sub
```

```
Private Sub Cmd_Shezhi_Click()            '设置按键
Form2.Show
Me.Hide
Form2.SSTab1.Tab = 0
End Sub
```

```
Private Sub Cmd_Exit_Click()              '退出按键
End
End Sub
```

```
Private Sub Command1_Click()
'Timer3.Interval = 0
SF_jilu = 0
End Sub
```

```
Private Sub Command2_Click()
Dim S As Integer
SF_jilu = 1
'Write_wenjian S
End Sub
```

```
Private Sub CSJL_Click()
Dim Z, ZZ$, ZZZ
CSJS = 0
SF_0:
Z = InputBox(Space(8) + "请输入次数: " + Chr$(13) + Chr$(13) + Space(7) + "（输入范围为
1~999 次）", "次数输入", "1")
    If Z = "" Then Exit Sub
ZZ = Chazaozhifu(Z) '检查输入是否有非数值字符
Z = Val(Z)
If Z < 1 Or Z > 999 Or ZZ <> 0 Then
    ZZZ = MsgBox("次数输入出错! " + Chr$(13) + Chr$(13) + Chr$(10) + "出错原因: 输入
值>999 或输入值<1、输入非数值字符", 53, "记录时间输入")
    If ZZZ = 2 Then Exit Sub
    GoTo SF_0 '重新输入
Else:
End If
Z = CSJS / Z
End Sub
```

'窗体的加载事件

```
Private Sub Form_Load()
Dim Z, Z_COUNT%
MSComm1.RThreshold = 18 '收到 18 个数据触发一次
MSComm1.InBufferCount = 0 '清空缓存区
MSComm1.PortOpen = True '打开串行口
InByte = MSComm1.Input '接收下位机发送的字符
SF_jilu = 0
Timer1.Interval = 1000
OPEN_DATA (88)
Label3(1) = "88-8888"
Label3(2) = SF_ceshibianhao '测试编号
TXD_OK = 0
CSJS = 0
Z = COMM_relay
```

Form3.Show

SS:

OutT(1) = &HAD

MSComm1.Output = OutT '发送初始化命令，同时准备接收初始化数据

OK = 1 '增加标志位

tt:

Do

DoEvents

Loop Until MSComm1.InBufferCount >= 18

AA '执行 aa 子程序

If Option1(3).Value = False And Option1(2).Value = False And Option1(4).Value = False Then

GoTo SS

If OK = 1 Then GoTo tt

End Sub

Sub AA()

Dim Z_MIN%, Z_MAX%, i%, Y%, X%, ZZ0%

Dim BUF\$, BUF0\$, BUF1\$

Dim STR As String

InByte = MSComm1.Input 'InByte 接收数据存放

'If InByte(0) = 0 Then

' ZZ0 = Error(&H0) '接收数据错误，显示错误信息

' OK = 0

' Else

For i = LBound(InByte) To UBound(InByte) '定义 InByte 为数组变量

If InByte(i) < &H10& Then

BUF = BUF + " " + Hex(InByte(i))

Else:

BUF = BUF + Hex(InByte(i))

End If

Next i

Z_MIN = InStr(BUF, "AA")

If Z_MIN = 0 Then '判断接收数据包是否有 开始 标志字节"AB"

MSComm1.InBufferCount = 0

GoTo SF_EXIT

```

Exit Sub
Else
End If
Z_MAX = InStr(Z_MIN, BUF, "AF")
If Z_MAX = 0 Then '判断接收数据包是否有 结束 标志字节"AF"
MSComm1.InBufferCount = 0
GoTo SF_EXIT
Exit Sub
Else
End If
If 18 <> (Z_MAX + Z_MIN) / 2 Then GoTo SF_EXIT '数据包和，不等于
18 退出
' End If
Select Case InByte(1) '判断接收的初始化数据
Case &HEA
Relay30
Case &HEB
'Relay31
Case &HEC
'Relay32
Case &HED
'Relay35
Case &HEE
'Relay34
Case Else
OK = 0
End Select
SF_EXIT: TimeDelay 50 '延迟 50 毫秒
InBufferCount = 0 '清空接收缓冲区
End Sub


---


""接收初始化数据程序""
Sub Relay30() '接收到第 1 个数据包，状态
Dim i%, BUF$, ZZ
Select Case InByte(2) '参数选择

```

```
Case 0
Label26 = "L:"
Label7 = "Q:"
SF_canshuA = 3
Case 32
Label26 = "C:"
Label7 = "D:"
SF_canshuA = 1
Case 64
Label26 = "R:"
Label7 = "Q:"
SF_canshuA = 12
End Select
SS8 = Label26

Select Case InByte(3)                                '频率选择
Case 0
Option5(0).Value = True
Case 2
Option5(1).Value = True
Case 3
Option5(5).Value = True
End Select

Select Case InByte(4)                                '电平选择
Case 6
Option1(3).Value = True
Case 5
Option1(2).Value = True
Case 3
Option1(4).Value = True
End Select

Select Case InByte(5)                                '显示选择
```

```
Case 0
Option4(1).Value = True
Case 64
Option4(0).Value = True
End Select

Select Case InByte(6)           '量程选择
Case 0
Option6(1).Value = True
Case 128
Option6(0).Value = True
End Select

Select Case InByte(7)           '清零选择
Case 8
Option2(0).Value = True
Case 0
Option2(1).Value = True
End Select

Select Case InByte(8)           '讯响选择
Case 4
XXP.Checked = True
Case 5
XXF.Checked = True
Case 0
XXG.Checked = True
End Select

Select Case InByte(9)           '内阻选择
Case 6
NZYB.Checked = True
Case 4
NZSS.Checked = True
```

```
Case 0
NZG.Checked = True
End Select
TXK.Checked = True
OK = 0
End Sub

Sub Relay31()                                '接收到第 2 个数据包，电阻上限值
Dim BUF$, BUF2$, BUF1$
For i = 2 To 6                                '测试数据显示 2EH: 小数点, 20H: 空格 数字: 0—9
Select Case InByte(i)
Case 46
BUF2 = "."
Case 32
BUF2 = " "
Case 45
BUF2 = "-"
Case Else: BUF2 = InByte(i)
End Select
BUF = BUF + BUF2
Next i
Form5.Text5 = BUF
Select Case InByte(8)
Case 160
Form5.Combo2.ListIndex = 0
Case 161
Form5.Combo2.ListIndex = 1
Case 162
Form5.Combo2.ListIndex = 2
Case 163
Form5.Combo2.ListIndex = 3
End Select
End Sub

Sub Relay32()                                '接收到第 3 个数据包，电阻下限值
```

```
Dim BUF$, BUF2$, BUF1$
For i = 2 To 6                                '测试数据显示 2EH: 小数点, 20H: 空格 数字: 0—9
    Select Case InByte(i)
        Case 46
            BUF2 = "."
        Case 32
            BUF2 = " "
        Case 45
            BUF2 = "-"
        Case Else: BUF2 = InByte(i)
    End Select
    BUF = BUF + BUF2
Next i
Form5.Text6 = BUF
Select Case InByte(8)
    Case &HA0
        Form5.Combo3.ListIndex = 0
    Case &HA1
        Form5.Combo3.ListIndex = 1
    Case &HA2
        Form5.Combo3.ListIndex = 2
    Case &HA3
        Form5.Combo3.ListIndex = 3
End Select
End Sub
```

```
Sub Relay33()                                '接收到第 4 个数据包, 百分比上限值
Dim BUF$, BUF2$, BUF1$
For i = 2 To 6                                '测试数据显示 2EH: 小数点, 20H: 空格 数字: 0—9
    Select Case InByte(i)
        Case 46
            BUF2 = "."
        Case 32
```

```
        BUF2 = " "
    Case 45
        BUF2 = "-"
    Case Else: BUF2 = InByte(i)
End Select
BUF = BUF + BUF2
Next i
Form5.Text4 = BUF
InByte = MSComm1.Input
OK = 0
End Sub
```

```
Sub Relay34()                                '接收到第 5 个数据包，百分比下限值
Dim BUF$, BUF2$, BUF1$
For i = 2 To 6                                '测试数据显示 2EH: 小数点, 20H: 空格 数字: 0—9
    Select Case InByte(i)
        Case 46
            BUF2 = "."
        Case 32
            BUF2 = " "
        Case 45
            BUF2 = "-"
        Case Else: BUF2 = InByte(i)
    End Select
    BUF = BUF + BUF2
Next i
Form5.Text3 = BUF
End Sub
```

```
Sub Relay35()                                '接收到第 6 个数据包，标称值
Dim BUF$, BUF2$, BUF1$
For i = 2 To 6                                '测试数据显示 2EH: 小数点, 20H: 空格 数字: 0—9
    Select Case InByte(i)
        Case 46
```

```

        BUF2 = "."
    Case 32
        BUF2 = " "
    Case 45
        BUF2 = "-"
    Case Else: BUF2 = InByte(i)
End Select
BUF = BUF + BUF2
Next i
Form5.Text7 = BUF
Select Case InByte(8)
    Case &HA0
        Form5.Combo1.ListIndex = 0
    Case &HA1
        Form5.Combo1.ListIndex = 1
    Case &HA2
        Form5.Combo1.ListIndex = 2
    Case &HA3
        Form5.Combo1.ListIndex = 3
End Select
End Sub

```

```

Function COMM_relay() As Integer                                '串行初试化
Dim Z%, ZZ%, Z0$
If TXD_OK = 1 Then Exit Function                                '判断前一发送是否结束，未结束退出
""""初始化发送数据包
OutT = StrConv("000000000", vbFromUnicode)                    '初试化串行发送数据个数 9
OutT(0) = &HAB                                                  '数据包头
OutT(8) = &HAF                                                  '数据包尾
End Function

```

```

Private Sub JSQL_Click()
Dim Z
Set db = OpenDatabase(SF_wenjian)
Set rs = db.OpenRecordset(SF_yonghu + "-" + SF_banhao)
    If rs.RecordCount = 0 Then

```

```
MsgBox "您的数据库无记录！不需要清零！", 32 + vbOKOnly, "删除"
Exit Sub
End If
answer = MsgBox("您真的要删除全部记录吗?", 32 + vbOKCancel, "删除")
If answer = vbCancel Then
Exit Sub
Else
ZZ = rs.RecordCount
For i = 1 To ZZ
rs.MoveFirst
rs.Delete
Next i
End If
Label3(2) = 0 '测试编号
SF_ceshibianhao = 0

Set db = OpenDatabase(App.Path + "/3.mdb")
Set rs = db.OpenRecordset("88-8888")
rs.GetRows (15)
rs.Edit
rs.Fields(0) = 0
X = 0
rs.Update
End Sub

```

```
Private Sub LL_Click() '参数选择: L
If TXD_OK = 1 Then Exit Sub
LL.Checked = True
RR.Checked = False
CC.Checked = False
OutT(1) = &H10
OutT(2) = &H0
MSComm1.Output = OutT
End Sub

```

'数据通讯主程序

```

Private Sub MSComm1_OnComm()
Dim Z_MIN%, Z_MAX%, i%, Y%, X$, Z$, M%, M1, S% '%整型变量
Dim BUF$, BUF0$, BUF1$, BUF2$ '$字符串型变量
Dim STR As String, Z1%
Select Case MSComm1.CommEvent
    Case comEventRxOver '接收缓冲区溢出
        MSComm1.InBufferCount = 0
        Exit Sub
    Case comEvReceive '收到 RThreshold ---下面进行数据包判
断
        InByte = MSComm1.Input 'InByte 接收数据存放
        'If InByte(0) = 0 Then Z1 = Error(0)
        For i = LBound(InByte) To UBound(InByte) '定义 InByte 为数组变量
            If InByte(i) < &H10& Then
                BUF = BUF + " " + Hex(InByte(i))
            Else:
                BUF = BUF + Hex(InByte(i))
            End If
        Next i
        Z_MIN = InStr(BUF, "AA") 'Z_MIN=1
        If Z_MIN = 0 Then '判断数据包是否有 开始 标志字节
"AA"
            GoTo SF_EXIT
        Exit Sub
        Else
            End If
            Z_MAX = InStr(Z_MIN, BUF, "AF") 'Z_MAX=35
            If Z_MAX = 0 Then '判断数据包是否有 结束 标志字节
"AF"
                GoTo SF_EXIT
            Exit Sub
            Else
                End If

```

```
'For i = 3 To 6                                '判断数据区中的数据是否有非数值字
符
'    If InByte(i) > 10 Then Exit Sub
'Next i
    If 18 <> (Z_MAX + Z_MIN) / 2 Then GoTo SF0 '数据包和，不等于 18 退出
Case Else: Exit Sub
End Select

BUF = ""
""""下面测试数据显示程序""""
Select Case InByte(1)
    Case 0
        Label26 = "L:"
        Label7 = "Q:"
        LL.Checked = True
        RR.Checked = False
        CC.Checked = False
        SF_canshuA = 3
    Case 32
        Label26 = "C:"
        Label7 = "D:"
        LL.Checked = False
        RR.Checked = False
        CC.Checked = True
        SF_canshuA = 1
    Case 64
        Label26 = "R:"
        Label7 = "Q:"
        LL.Checked = False
        RR.Checked = True
        CC.Checked = False
        SF_canshuA = 12
End Select
```

```
For i = 2 To 7                                '测试主参数数据显示 2EH: 小数点, 20H:
空格 数字: 0—9
    Select Case InByte(i)
        Case 46
            BUF0 = "."
        Case 16
            BUF0 = " "
        Case 17
            BUF0 = "-"
        Case Else: BUF0 = InByte(i)
    End Select
    BUF = BUF + BUF0
Next i
If Val(BUF) < 1 And Left$(BUF, 1) <> "-" Then BUF = "0" + Trim(BUF)

'If ZUOTUBZ = 1 Then
'SS = Val(BUF)
'End If

Select Case InByte(8)
    Case 68
        BUF = BUF + "pF"
        SS10 = "pF"
    Case 36
        BUF = BUF + "nF"
        SS10 = "nF"
    Case 20
        BUF = BUF + "uF"
        SS10 = "uF"
    Case 34
        BUF = BUF + "mH"
        SS10 = "mH"
    Case 66
```

```
    BUF = BUF + "uH"
    SS10 = "uH"

    Case 18
    BUF = BUF + " H"
    SS10 = " H"

    Case 72
    BUF = BUF + "Ω"
    SS10 = "Ω"

    Case 40
    BUF = BUF + "KΩ"
    SS10 = "KΩ"

    Case 24
    BUF = BUF + "MΩ"
    SS10 = "MΩ"

    Case Else
End Select
Label3(0) = BUF
If Val(BUF) > 9999 Then Label3(0) = "-----"
For i = 9 To 13                                '测试副参数数据显示  2EH: 小数点, 20H: 空
格  数字: 0—9
    Select Case InByte(i)
        Case 46
            BUF2 = "."
        Case 16
            BUF2 = " "
        Case 45
            BUF2 = "-"
        Case Else: BUF2 = InByte(i)
    End Select
    BUF1 = BUF1 + BUF2
Next i
If Val(BUF1) < 1 Then BUF1 = "0" + Trim(BUF1)
Label3(4) = BUF1
```

```
Select Case InByte(14)                                '分选输出
    Case 0
        Label9(2).BackColor = &HFF&
        Label9(3).BackColor = &HE0E0E0
        Label9(0).BackColor = &HE0E0E0
        Label9(1).BackColor = &HE0E0E0
    Case 56
        Label9(3).BackColor = &HC000&
        Label9(2).BackColor = &HE0E0E0
        Label9(0).BackColor = &HE0E0E0
        Label9(1).BackColor = &HE0E0E0
    Case 52
        Label9(0).BackColor = &HC000&
        Label9(1).BackColor = &HE0E0E0
        Label9(2).BackColor = &HE0E0E0
        Label9(3).BackColor = &HE0E0E0
    Case 44
        Label9(1).BackColor = &HC000&
        Label9(2).BackColor = &HE0E0E0
        Label9(3).BackColor = &HE0E0E0
        Label9(0).BackColor = &HE0E0E0
    Case 60
        Label9(1).BackColor = &HE0E0E0
        Label9(2).BackColor = &HE0E0E0
        Label9(3).BackColor = &HE0E0E0
        Label9(0).BackColor = &HE0E0E0
    Case Else
End Select

If SF_jilu = 1 Then
    Write_wenjian S
    SS = Val(BUF)
End If

SF_EXIT:  TimeDelay 30                                '延迟 30 毫秒
```

```
SF0: InBufferCount = 0
```

```
If MSCComm1.PortOpen = False Then Exit Sub
```

```
InByte = MSCComm1.Input
```

```
End Sub
```

```
Private Sub NZG_Click()
```

```
If TXD_OK = 1 Then Exit Sub
```

```
NZSS.Checked = False
```

```
NZYB.Checked = False
```

```
NZG.Checked = True
```

```
OutT(1) = &H17
```

```
OutT(2) = &H0
```

```
MSCComm1.Output = OutT
```

```
End Sub
```

```
Private Sub NZSS_Click() '内阻选择 17 06: 100 04: 30 00: 关
```

```
If TXD_OK = 1 Then Exit Sub
```

```
NZSS.Checked = True
```

```
NZYB.Checked = False
```

```
NZG.Checked = False
```

```
OutT(1) = &H17
```

```
OutT(2) = &H4
```

```
MSCComm1.Output = OutT
```

```
End Sub
```

```
Private Sub NZYB_Click()
```

```
If TXD_OK = 1 Then Exit Sub
```

```
NZSS.Checked = False
```

```
NZYB.Checked = True
```

```
NZG.Checked = False
```

```
OutT(1) = &H17
```

```
OutT(2) = &H6
```

```
MSCComm1.Output = OutT
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Option1_Click(index As Integer) '电平 12 06: 0.1V 05: 0.3V 03: 1V
```

```
If TXD_OK = 1 Then Exit Sub
```

```
If Option1(3).Value = True Then
```

```
OutT(1) = &H12
OutT(2) = &H6
End If
If Option1(2).Value = True Then
OutT(1) = &H12
OutT(2) = &H5
End If
If Option1(4).Value = True Then
OutT(1) = &H12
OutT(2) = &H3
End If
MSComm1.Output = OutT
End Sub
```

```
Private Sub Option2_Click(index As Integer) '清零 15 08: 开 00: 关
If Option2(0).Value = True Then
OutT(1) = &H15
OutT(2) = &H8
Else
OutT(1) = &H15
OutT(2) = &H0
End If
MSComm1.Output = OutT
End Sub
```

```
Private Sub Option4_Click(index As Integer) '显示 13 40: Δ% 00: 直读
If Option4(0).Value = True Then
OutT(1) = &H13
OutT(2) = &H40
'Option6(0).Value = True
'Option6(1).Value = False
Else
OutT(1) = &H13
OutT(2) = &H0
End If
MSComm1.Output = OutT
```

End Sub

Private Sub Option5_Click(index As Integer) '频率 11 00: 100Hz 02: 1KHz 03: 10KHz

If Option5(0).Value = True Then

OutT(1) = &H11

OutT(2) = &H0

End If

If Option5(1).Value = True Then

OutT(1) = &H11

OutT(2) = &H2

End If

If Option5(5).Value = True Then

OutT(1) = &H11

OutT(2) = &H3

End If

MSComm1.Output = OutT

End Sub

Private Sub Option6_Click(index As Integer) '量程 14 80: 锁定 00: 自动

If Option6(1).Value = True Then

OutT(1) = &H14

OutT(2) = &H0

Else

OutT(1) = &H14

OutT(2) = &H80

End If

MSComm1.Output = OutT

End Sub

Private Sub Option8_Click(index As Integer) '记录按键

Dim Z As Integer

'If Option8(0).Value = True Then SF_jilu = 1

'If Option8(1).Value = True Then SF_jilu = 0

End Sub

Private Sub RR_Click() '参数选择: R

If TXD_OK = 1 Then Exit Sub

RR.Checked = True

```
LL.Checked = False
CC.Checked = False
OutT(1) = &H10
OutT(2) = &H40
MSComm1.Output = OutT
End Sub

Private Sub SJJL_Click()
Dim Z, ZZ$, ZZZ
SF_0:
Z = InputBox(Space(8) + "请输入记录时间: " + Chr$(13) + Chr$(13) + Space(7) + "（输入范
围为 0.5~999.9S）", "记录时间输入", "1")
    If Z = "" Then Exit Sub
ZZ = Chazaozhifu(Z) '检查输入是否有非数值字符
Z = Val(Z)
If Z < 0.5 Or Z > 999.9 Or ZZ <> 0 Then
    ZZZ = MsgBox("记录时间输入出错! " + Chr$(13) + Chr$(13) + Chr$(10) + "出错原因:
输入值>999.9 或输入值<0.5、输入非数值字符", 53, "记录时间输入")
    If ZZZ = 2 Then Exit Sub
    GoTo SF_0 '重新输入
Else:
End If
Timer3.Interval = Z * 1000
Timer3_Timer
End Sub

Private Sub Timer1_Timer()
'Dim M%
'If SF_jilu = 1 Then
'OPEN_DATA (88)
'Write_wenjian M
'End If
End Sub

Private Sub Timer2_Timer()
Label3(3) = Date$ + " " + Time$
End Sub
```

```
Function Error(ZZ0 As Integer) As Integer    '显示出错
Select Case ZZ0
    Case 0
        TimeDelay 2000
        Error = MsgBox(Chr$(13) + Chr$(10) + "出错原因: " + Chr$(13) + Chr$(10) + "仪器
未准备好、串行线未插上、未收到数据。" + Chr$(13) + Chr$(10) + Chr$(13) + Chr$(10) + "
请按“确定”键选择“退出”或“重试”。", 48, "数据接收错误")
        Command1.Enabled = True
    Case 1
        TimeDelay 2000
        Error = MsgBox(Chr$(13) + Chr$(10) + "出错原因: " + Chr$(13) + Chr$(10) + "仪器
未准备好、串行线未插上。" + Chr$(13) + Chr$(10) + Chr$(13) + Chr$(10) + "请按“确定”键
重新进入。", 48, "通讯出错")
    End Select
End Function

Function Chazaozhifu(Z) As Integer    '判断字符串中是否有非数值字符
Dim ZZ%, ZZ0%, ZZ1%
ZZ = Len(Z)
For ZZ0 = 1 To ZZ Step 1
    ZZ1 = Asc(Mid$(Z, ZZ0, ZZ0))
    If ZZ1 < 48 And ZZ1 >= 46 Or ZZ1 > 57 And ZZ1 <= 46 Then
        Chazaozhifu = Chazaozhifu + 1
    End If
Next ZZ0
End Function

Private Sub Timer3_Timer()
Dim M%
OPEN_DATA (88)
Write_wenjian M
End Sub

Private Sub TXG_Click()
MSComm1.PortOpen = False
TXG.Checked = True
TXK.Checked = False
```

End Sub

Private Sub TXK_Click()

MSComm1.PortOpen = True

TXK.Checked = True

TXG.Checked = False

End Sub

Private Sub XXF_Click()

If TXD_OK = 1 Then Exit Sub

XXP.Checked = False

XXF.Checked = True

XXG.Checked = False

OutT(1) = &H16

OutT(2) = &H5

MSComm1.Output = OutT

End Sub

Private Sub XXG_Click()

If TXD_OK = 1 Then Exit Sub

XXP.Checked = False

XXF.Checked = False

XXG.Checked = True

OutT(1) = &H16

OutT(2) = &H0

MSComm1.Output = OutT

End Sub

Private Sub XXP_Click() '讯响开关 16 04: PASS 05: FAIL 00: 关

If TXD_OK = 1 Then Exit Sub

XXP.Checked = True

XXF.Checked = False

XXG.Checked = False

OutT(1) = &H16

OutT(2) = &H4

MSComm1.Output = OutT

End Sub

Private Sub ZUOTU_Click() '作图

Form5.Show

End Sub

致 谢

本文的研究工作是在导师陈启元教授和副导师尹周澜教授的悉心指导下完成的。研究生三年期间，无论是在科研还是在生活方面导师都给予我莫大的支持与帮助。导师渊博的学识、敏锐的思维、深邃的洞察力、饱满的工作热情以及生活上对我的无微不至的关怀，令我受益匪浅。在此，谨向辛勤的导师表示衷心的感谢和崇高的敬意。

在攻读硕士学位期间，本人也得到了中南大学化学化工学院冶金及应用物理化学研究所的诸位老师及同学们的关心与指导，特别是张平民老师、李洁老师、刘常青老师、李元高老师、黄淑球老师等，在此一并表示衷心的感谢。

另外还要特别感谢化学化工学院董子和老师对我无私的指导与帮助。

在完成论文期间，也得到了曾纪术博士、丁治英博士、董楠娅硕士、王松森硕士、曾孟祥硕士等人的帮助，在此也表示感谢。

最后，我要感谢我的家人。在这近二十年来的求学生涯中，正是他们的鼓励与支持才使我走到了今天。

学生：张立川

2008年5月10日

攻读硕士学位期间主要研究成果

论文发表情况:

- [1] 张立川, 陈启元, 尹周澜, 等. 电导法研究铝酸钠溶液均相成核过程. 物理化学学报, 2008, 6. (已接收)
- [2] 张立川, 陈启元, 尹周澜. 过饱和铝酸钠溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 均相成核机理研究. 中国有色金属学报(已接收).
- [3] 张立川, 陈启元, 尹周澜, 等. 铝酸钠溶液均相成核机理研究. 有色金属(冶炼部分), 2008, 8. (已接收)

攻读硕士学位期间获奖:

- 2005 年: 湖南省社会实践先进个人
- 2006 年: 中南大学升华杯课外科技作品大赛三等奖
- 2007 年: 中南大学优秀共产党员
- 2008 年: 湖南省优秀毕业研究生