
博士学位论文

一水硬铝石生产高强度砂状氧化铝 理论研究与工艺实践

作者姓名：李旺兴

学科专业：有色金属冶金

学院(系、所)：冶金科学与工程学院

指导教师：刘业翔院士

中南大学

2005年5月

分类号 VDC _____

密级 _____ 机 密

博士学位论文

一水硬铝石生产高强度砂状氧化铝

理论与工艺实践

Theoretical Research and Industrial Practice on
Production of Sandy Alumina with High Strength from
Diasporic Bauxite

作 者 姓 名：李旺兴

学 科 专 业：有色金属冶金

学院(系、所)：冶金科学与工程学院

指 导 教 师：刘业翔院士

论文答辩日期_____

答辩委员会主席_____

中 南 大 学

2005 年 5 月

摘 要

砂状氧化铝具有独特的显微结构、粒度分布及强度，在节能与环境保护要求日益严格的铝电解工业得到了广泛的应用。我国可用于氧化铝生产的铝土矿资源都是一水硬铝石型铝土矿，溶出条件较国外三水铝石或一水软铝石型铝土矿苛刻，溶出后得到的铝酸钠溶液碱浓度高、过饱和度低，在铝酸钠溶液结构、铝酸钠溶液分解及结晶行为等方面与国外不同，难于直接采用国际上成熟的拜耳法分解工艺生产砂状氧化铝。

针对我国由一水硬铝石型铝土矿生产氧化铝的工业现状，本论文以获得高强度砂状氧化铝为目标，通过对氢氧化铝晶体叠合方式及受力情况进行分析，首次建立了晶体的受力模型与叠合方式-应力状态-强度的关系；通过建立氢氧化铝晶粒的有限元计算模型并进行静力分析，首次获得了氢氧化铝显微结构与强度关系的共性原则；根据铝酸钠溶液附聚过程晶粒的粒度分布随时间的变化规律，获得了附聚特征及其与氢氧化铝（氧化铝）强度的关系；首创具有自主知识产权的精液分流技术，将上述理论及实验研究结果，应用于氧化铝工业生产，由一水硬铝石型铝土矿生产出了高强度砂状氧化铝产品。主要结论与创新点如下：

1. 首次建立了晶体的受力模型与叠合方式-应力状态-强度的关系。通过对叠合面进行应力状态分析，研究了氢氧化铝晶体叠合面应力状态分布，发现氢氧化铝晶体界面破坏主要由于正应力导致，且界面上靠近受力点一侧正应力较大，因此随着载荷的增大，将首先发生破坏，该位置是决定氢氧化铝晶体强度的关键部位；氢氧化铝晶粒强度与叠合面承受的应力状态密切相关；各种不同氢氧化铝晶体间的叠合方式中，晶体底面与底面叠合时，氢氧化铝晶粒强度较高，并随两个晶体间叠合面积的增大而提高。

2. 首次获得了氢氧化铝显微结构与强度关系的共性原则。通过对实际氢氧化铝晶粒的概括和简化，建立了有限元模型并进行静力学分析，研究发现在晶粒缺口处有细粒子填充时，填充位置处于特定填充空间的晶粒整体强度最好；缺口越小，强度越好；在相同的缺口和填充粒子粒径的情况下，强度随填充粒子的增多而加强，且填充位置越靠近最佳位置越能改善晶粒强度；无论是大晶体还是小晶体的叠合，当氢氧化铝晶体间叠合角度在 $60^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 时，氢氧化铝晶粒所受应力最大，强度最差，砂状氧化铝工艺生产应避免该叠合形式；叠合的氢氧化铝晶体尺寸较小时，氢氧化铝晶粒所受应力较小，强度较好；叠合的氢氧化铝晶体尺寸较大($20\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$)时，叠合晶体尺寸越大，氢氧化铝晶粒所受应力越大，强度越差；大晶体间镶嵌有细小晶体的叠合时，氢氧化铝晶粒的强度较好，说明在晶体晶粒中需要有小的晶体作为填充。

3. 首次采用模糊模式识别的方法, 根据铝酸钠溶液附聚过程晶粒的粒度分布随时间的变化规律, 结合氢氧化铝晶粒的显微结构分析, 确定了宏观附聚过程的特征。发现在有足够小粒径粒子的情况下, 较高的附聚温度和较高的 α_K 仍然存在较好的附聚效果, 此时附聚的氢氧化铝是由很多细小晶粒紧密粘结和包裹在一起, 也有小晶粒镶嵌于大晶粒之间, 晶面间叠合角度较小, 可以获得高强度砂状氧化铝; 发生附聚过程的粒径范围比较宽, 大粒径的粒子可以粘附小粒径的粒子, 特别是在附聚过程的后期表现尤为明显; 以附聚长大为主得到的砂状氢氧化铝强度比以径向长大为主得到的砂状氢氧化铝强度要高, 因此合适附聚条件的控制是获得高强度砂状氧化铝的关键。

4. 针对一水硬铝石矿溶出液的特性, 开发出了具有自主知识产权的精液分流种分技术, 实验室成功生产出砂状氧化铝。产品氧化铝粒度粗, 粒径分布合理, 强度高。种分系统出料氢氧化铝粒度 $-45\ \mu\text{m}$ 可以在稳定在 10~16%之间, 经小窑焙烧得到的产品氧化铝粒度 $-45\ \mu\text{m}$ 和 $-20\ \mu\text{m}$ 分别为 8~11%和 2%以下, 磨损指数可以达到 20%左右。

5. 首次将精液分流技术应用于砂状氧化铝工业生产。结果证明, 采用一段附聚、二段长大, 精液分流和分解浆液二次降温, 细晶种加入附聚段首槽, 粗晶种加入长大段首槽的二段法种分砂状氧化铝生产技术, 显著降低了氧化铝磨损指数, 能够优化产品粒度及其分布、提高产品强度。分解率平均为 50.3%, 分解产出率平均为 $82.9\ \text{kg/m}^3$; 系统出料粒度 $-45\ \mu\text{m}$ 可以稳定在 13~15%, 经小窑焙烧得到的产品氧化铝粒度 $-45\ \mu\text{m}$ 和 $-20\ \mu\text{m}$ 分别为 8~12%和 2%以下, 其磨损指数可以达到 35.3%。

关键词: 砂状氧化铝; 强度; 显微结构; 附聚; 精液分流技术

ABSTRACT

With the increasing requirement of energy saving and environmental protection, sandy alumina is widely used in aluminum electrolysis, because of its particularly microstructure, suitable size distribution and high strength. bauxite for alumina production in China is diasporic which requires rigorous digestion conditions and as a result of that, sodium aluminate solution of high alkalinity and low supersaturation is formed. Therefore, it is difficult to adopt the mature precipitation technique of Bayer process to produce sandy alumina directly.

Focusing on the current situation of aluminum industry in China, this paper aimed at the production of sandy alumina with high strength from diasporic bauxite. By analyzing the stress state and the overlapping way of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals, the stress model and the relationships among the overlapping way, stress-state and strength were established for the first time. The finite element model of the actual $\text{Al}(\text{OH})_3$ grains was first set up to study the strength of $\text{Al}(\text{OH})_3$ (alumina) with different microstructure in static. The relationship between the strength of $\text{Al}(\text{OH})_3$ (alumina) and the characters of agglomeration was obtained by analyzing the information of size distribution in the process of seeded precipitation. Based on the above theoretical results, the technique of liquor diffidence was created and put into effect in the practical process of alumina production. Sandy alumina with high strength was produced from diasporic bauxite. The main argumentations and original conclusions were made as follows:

1. For the first time, the stress model and the relationships among the overlapping way, stress-state and strength were established. By stress-state analysis on the overlapping face of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals, it was found that the main reason for the breakage of the overlapping face is direct stress. The direct stress is greater on the loaded side which is the decisive position to the breakage of $\text{Al}(\text{OH})_3$ grains. The strength of $\text{Al}(\text{OH})_3$ grains is closely related to the stress-state of the overlapped $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals. Of all the different ways of overlapping, the strength of two overlapped $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals facing to facing is the highest and is reduced as the overlapping area decreased.

2. The relationship between the strength of $\text{Al}(\text{OH})_3$ (alumina) and the characters of agglomeration was obtained, By summarizing and simplifying the structure of the actual $\text{Al}(\text{OH})_3$ grains, the finite element model was set up to analyze the strength of $\text{Al}(\text{OH})_3$ (alumina) in static. It is found that the strength of $\text{Al}(\text{OH})_3$ grains will be improved if there are small filling particles in the crevice of the grains at suitable

sites. $\text{Al}(\text{OH})_3$ grains with more filling particles which is closer to the optimum site of the crevice will have larger strength. When the overlapping angle between different $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals is among $60^\circ \sim 80^\circ$, the strength is worst. The strength reduces as the dimension of the overlapped $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals ($20\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$) increases. When small $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals are inlaid among large ones, the strength of $\text{Al}(\text{OH})_3$ (alumina) product will be improved.

3. With the methods of analogous pattern recognition, the relationship between the strength of $\text{Al}(\text{OH})_3$ (alumina) and the characters of agglomeration was obtained for the first time by analyzing the information of size distribution in the process of seeded precipitation and the microstructure of $\text{Al}(\text{OH})_3$ grains. Researches showed that the agglomeration process may exists at high temperature and high α_k if there are small $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals. Smaller $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals are agglomerated together or pasted to larger ones with smaller overlapping angles. The size range of agglomerated $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals can be comparatively wide and smaller crystals may be pasted to larger ones, especially in the process of latter part. Therefore, it is important for the production of sandy alumina with high strength to control the agglomeration process.

4. The technique of liquor diffuence with indipendence intellectual property was applied focucing on the characteristics of the solutions by the digestion of diasporic bauxite. Sandy alumina with high strength and proper particle size distribution was produced in laboratory. The percentage of $-45\mu\text{m}$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ grains was in the range of $10 \sim 16\%$. After calcination in the kiln, the percentages of alumina particles at $-45\mu\text{m}$ and $-20\mu\text{m}$ were $8 \sim 11\%$ and $0 \sim 2\%$ respectively. The attrition index of alumina product was 20%.

5. The technique of liquor diffuence was also put into industrial practice for the production of sandy alumina for the first time. The average precipitation rate was 50.3%. The average yield was 82.9 kg/m^3 . The percentage of $-45\mu\text{m}$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ grains was in the range of $13 \sim 15\%$. After calcination in the kiln, the percentages of alumina particles at $-45\mu\text{m}$ and $-20\mu\text{m}$ were $8 \sim 12\%$ and $0 \sim 2\%$ respectively. The attrition index of alumina product was 35.3%.

KEYWORDS: sandy alumina; strength; microstructure; agglomeration process; technique of liquor diffuence

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 文献综述.....	1
1.1 铝及冶炼	1
1.1.1 铝.....	1
1.1.2 铝冶炼的发展过程.....	1
1.1.3 铝工业的发展.....	2
1.2 含铝矿物及铝土矿	3
1.2.1 含铝矿物.....	3
1.2.2 铝土矿.....	4
1.3 氧化铝及其分类	4
1.4 氧化铝的需求分析及生产	4
1.4.1 氧化铝需求分析.....	4
1.4.2 氧化铝的生产.....	6
1.4.3 碱法生产氧化铝的基本原理及特殊性.....	6
1.5 世界及中国的氧化铝生产技术现状	9
1.5.1 世界氧化铝生产技术现状.....	9
1.5.2 中国的氧化铝生产技术现状.....	10
1.6 砂状氧化铝生产技术	12
1.6.1 国外的砂状氧化铝生产技术.....	14
1.6.2 中国砂状氧化铝生产的技术进步.....	16
1.6.3 中国砂状氧化铝生产技术的发展方向.....	18
1.7 氧化铝晶体结构和性能的研究	20
1.8 本论文的研究内容	21
第二章 氢氧化铝晶体叠合与砂状氧化铝强度关系.....	24
2.1 前言	24
2.2 氢氧化铝晶体叠合的应力状态与强度关系	25
2.2.1 物理模型.....	25
2.2.2 应力分析方法.....	26
2.2.3 计算结果与讨论.....	27
2.3 氢氧化铝晶体叠合的有限元分析	32

2.3.1 计算方法.....	32
2.3.2 计算细则.....	33
2.4 氢氧化铝（氧化铝）显微结构与强度关系验证.....	40
2.5 本章小结	43
第三章 铝酸钠溶液种分过程附聚与氧化铝强度关系.....	45
3.1 前言	45
3.2 实验	45
3.2.1 实验条件的选择.....	45
3.2.2 实验试剂与设备.....	45
3.2.3 实验操作.....	46
3.3 实验结果的讨论	46
3.3.1 实验结果.....	46
3.3.2 实验数据的模糊模式识别分析.....	46
3.3.3 宏观附聚过程的特征及种分条件与砂状氧化铝强度关系.....	63
3.3.4 种分体系相邻两时间的粒度分布数据分析.....	66
3.3.5 种分体系中一定粒径的分布随时间变化的实验数据分析.....	69
3.3.6 种分附聚过程中不同时刻样品的显微结构分析.....	72
3.3.7 微观附聚过程动力学研究.....	75
3.3.8 附聚效率的表达和计算.....	77
3.3.9 附聚长大和径向长大的氢氧化铝的强度对比.....	79
3.4 本章小结	80
第四章 一水硬铝石生产高强度砂状氧化铝工艺实践 ——精液分流技术.....	83
4.1 前言	83
4.2 试验原理及方法	83
4.2.1 试验原料.....	83
4.2.2 试验方法.....	84
4.3 分解原液浓度对产品粒度和强度的影响研究	85
4.3.1 分解原液浓度对附聚效率的影响.....	86
4.3.2 分解原液浓度对循环试验出料粒度和产品粒度的影响.....	86
4.3.3 分解原液浓度对产品强度和晶体显微结构的影响.....	87
4.3.4 浓度对分解率及溶液产出率的影响.....	90
4.4 高浓度溶液种分循环试验研究--精液分流技术	90
4.4.1 精液分流技术.....	90

4.4.2 精液不分流循环试验结果与讨论.....	92
4.4.3 精液分流循环试验结果与讨论.....	93
4.4.4 产品显微结构.....	94
4.5 精液分流技术的工业试验研究	96
4.5.1 试验条件.....	96
4.5.2 试验过程.....	97
4.5.3 主要试验结果及讨论.....	97
4.6 本章小结	103
第五章 结 论.....	105
参考文献.....	107
致 谢.....	118
攻读学位期间主要的研究成果.....	119

第一章 文献综述

1.1 铝及冶炼

1.1.1 铝

铝为IIIA族元素，属于轻金属，化学性质活泼，能与大多数的非金属反应形成化合物，同时铝又是典型的两性金属元素，与酸、碱都能反应形成化合物。自然界铝的贮量十分丰富，在地壳中的含量为 8.7%（折成 Al_2O_3 为 16.4%），仅次于氧和硅，是含量最丰富的金属元素^[1,2]。

铝是仅次于钢铁的第二大金属，铝的导电性、延展性良好，应用范围十分广泛，涉及交通（占 32%）、包装（占 20%）、建筑（占 18%）、机械设备（占 8%）、电力（占 8%）、耐用消费品（占 7%）等行业，是国民经济发展的重要基础原材料。

自 2001 年起，我国原铝产量超过美国，达到 337 万吨，成为世界第一大生产国。2004 年我国原铝消费量为 597 万吨，成为世界第二大铝消费国，预计 2005 年原铝消费量将达到 650 万吨。铝的产业关联度较高，现有 124 个产业中，有 113 个产业部门使用铝产品。铝的社会贡献率高，总资产贡献率在 10% 以上，高于全国工业 9% 的平均水平。

1.1.2 铝冶炼的发展过程

铝的冶炼发展过程大致可以分为三个阶段：化学法炼铝，小型自焙槽熔盐电解，大型预焙槽熔盐电解。

在化学法炼铝阶段，主要是采用比铝更高活性的金属单质还原铝的化合物，如采用钾还原无水氯化铝，采用钠还原 NaCl-AlCl_3 混合盐等方法。在这个阶段，铝冶炼的成本很高，同时产量很低，曾经出现过铝比金贵的情况。

在小型自焙槽熔盐电解阶段，主要采用冰晶石—氧化铝熔盐体系，冶炼的成本大幅降低，同时产量也大幅增加，这个阶段开创了铝冶炼史上的新纪元，但是这个阶段有很多问题没有解决，如高环境污染，高能耗，低劳动效率等。

在大型预焙槽熔盐电解阶段，也采用冰晶石—氧化铝熔盐体系，所不同的是由小型的自焙阳极转变为大型的预焙阳极，电流大大提高，目前最大的预焙槽电流强度已经达到 500kA，同时技术装备水平提高，环境污染显著降低，能耗明显下降，劳动生产率大幅增加。

1.1.3 铝工业的发展

铝工业开始于 19 世纪,发展十分迅速,铝工业目前是世界上仅次于钢铁的金属冶炼工业,发展速度很快,图 1-1 为 1910 至 2004 年世界原铝产量增长图,从图 1-1 可以看出,世界原铝产量基本上是以 10 年为周期翻一番的速度增长。1910 年,世界原铝产量只有几百吨,在当时的金属冶炼中,总产量与铁、铜等金属相比是很低的,但是到了 2004 年,原铝总产量已经达到了 2985 万吨,比去年同期增加 6.6%^[4-10]。

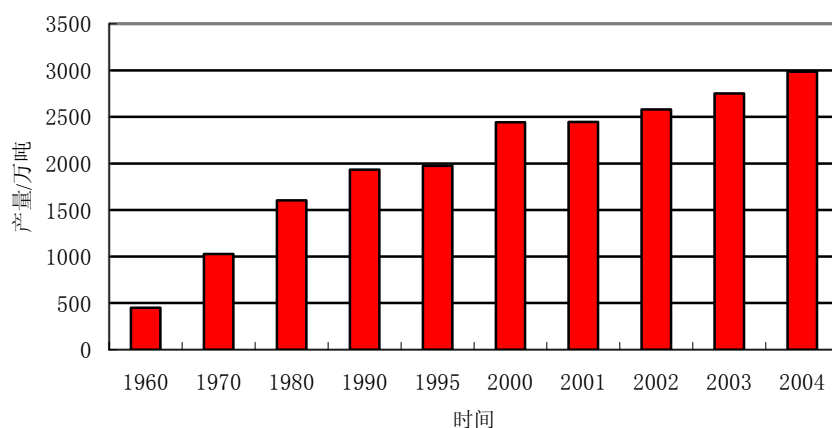
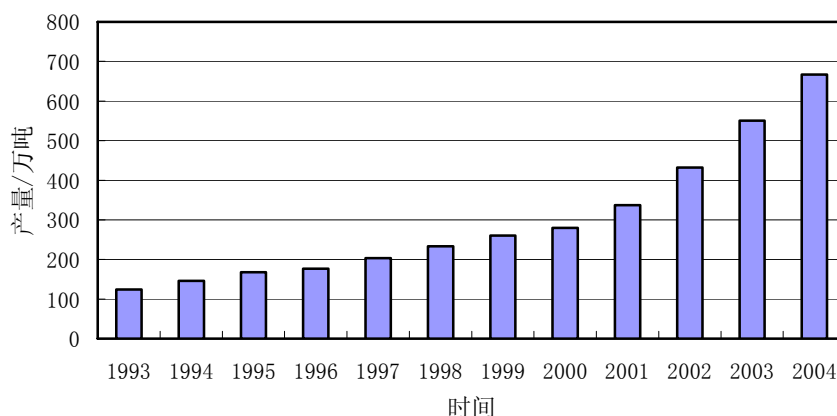


图 1-1 世界原铝产量

中国铝工业的发展也非常迅速,图 1-2 为中国近年来原铝产量增长的示意图,可以看出,十年间中国的原铝产量增长了近 6 倍,2004 年铝产量 667 万吨,比去年同期增加 21.6%

图 1-2 中国原铝产量



1.2 含铝矿物及铝土矿

1.2.1 含铝矿物

目前,铝的冶炼过程以氧化铝为主要原料,但是自然界存在的单晶氧化铝(刚玉)很少,为珍贵的宝石^[3]。由于自然形成单晶刚玉的过程中,不可避免的会存在一些杂质,如氧化铁、氧化钛、氧化铬等,单晶刚玉往往表现出不同的颜色,如红色、蓝色等,根据色泽的不同,单晶刚玉又称为蓝宝石、红宝石等。这些珍贵的宝石如果用来炼铝的话,产量是远远不够的,而且经济上也不合算。因此要从自然界中的含铝矿物中首先提炼出氧化铝,然后再通过电解的方法冶炼出金属铝。

铝在地壳中全部以化合物的形式存在,大约有 250 多种,铝的主要矿物及矿物中的主要成分如表 1-1^[1]所示。目前主要用来生产氧化铝的矿物有三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石等。

表 1-1 主要的含铝矿物

名称与化学式	含量/%		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O
刚玉 Al ₂ O ₃	100	—	—
一水软铝石 Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	85	—	—
一水硬铝石 Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	85	—	—
三水铝石 Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	65.4	—	—
蓝晶石 Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	63.0	37.0	—
红柱石 Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	63.0	37.0	—
硅线石 Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	63.0	37.0	—
霞石 (Na,K) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	32.3~36.0	38.0~42.0	19.6~21.0
长石 (Na,K) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	18.4~19.3	65.5~69.3	11.0~11.2
白云母 K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	38.5	45.2	11.8
绢云母 K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	38.5	45.2	11.8
白榴石 K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	23.5	55.0	21.5
高岭石 Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	39.5	46.4	—
明矾石 (Na,K) ₂ ·Al ₂ (SO ₄) ₃ ·4Al(OH) ₃	37.0	—	11.8
丝钠铝石 Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2CO ₂ ·2H ₂ O	35.4	—	21.5

1.2.2 铝土矿

铝土矿是氧化铝生产中最主要的原料,其矿物物相组成和化学成分复杂,其中的氧化铝主要以三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石等氧化铝水合物形式存在。按其所含氧化铝水合物的类型不同,铝土矿可以分为三水铝石型、一水软铝石型、一水硬铝石型、混合型等,按矿床成因分类,可以分为红土型,喀斯特型(岩溶型),齐赫文型。

世界铝土矿资源分布极度不均匀。赤道附近的国家,如几内亚、澳大利亚、巴西等国家拥有占世界总贮量 90% 的铝土矿,而且矿体大,品位高,开采容易,加工性能好。而中国的铝土矿则大多为高铝($\text{Al}_2\text{O}_3 > 60\%$)、高硅($\text{SiO}_2 5 \sim 12\%$)、低铁($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 10\%$)的一水硬铝石型铝土矿,矿体薄,品位波动大。中国铝土矿中主要有害杂质硅矿物组成复杂,除了常见的高岭石外,还有伊利石、叶腊石、绿泥石等难以预脱硅的矿物,对高温预热及溶出过程产生不利影响。

1.3 氧化铝及其分类

氧化铝是指氧化铝水合物及其热分解产物衍生的产品,有多种分类方法。

按矿相及氧化铝存在的形式,氧化铝产品大致可以分为三大类:①氧化铝水合物,包括三水铝石、拜耳石、诺耳石、一水软铝石、一水硬铝石等;②过渡相氧化铝,包括 γ - Al_2O_3 、 η - Al_2O_3 、 κ - Al_2O_3 、 χ - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 、 ρ - Al_2O_3 等;③稳定相氧化铝, α - Al_2O_3 。前两类氧化铝经高温烧结后,最终均可以转变为稳定的 α - Al_2O_3 。

按用途来分,氧化铝可以分为两类:冶金级氧化铝和非冶金级氧化铝。冶金级氧化铝指的是用来冶炼金属铝的氧化铝,电解炼铝是氧化铝的最重要的用途,约占世界氧化铝总产量的 90%;非冶金级氧化铝指的是冶金级氧化铝之外的氧化铝,又称化学品氧化铝或特种氧化铝,如陶瓷及耐火材料用高温氧化铝、玛瑙填料用高白氢氧化铝、活性氧化铝等。

1.4 氧化铝的需求分析及生产

1.4.1 氧化铝需求分析

氧化铝是目前生产原铝的最主要原料,随着近几年技术的进步及社会需求量的增加,氧化铝的需求量也在增加,图 1-3、图 1-4 分别为世界和中国氧化铝的产量及需求量。从图中可以看出,近几年内,世界氧化铝的产量和需求量在稳步

增加,总体上需求量和产量是基本平衡的。而中国近几年由于电解铝的快速发展,对氧化铝的需求量大幅度增加,但氧化铝产量的增长远远不能满足电解铝工业的需求,氧化铝供不应求,严重短缺,缺口约 50%,已成为制约铝工业发展的重要因素。

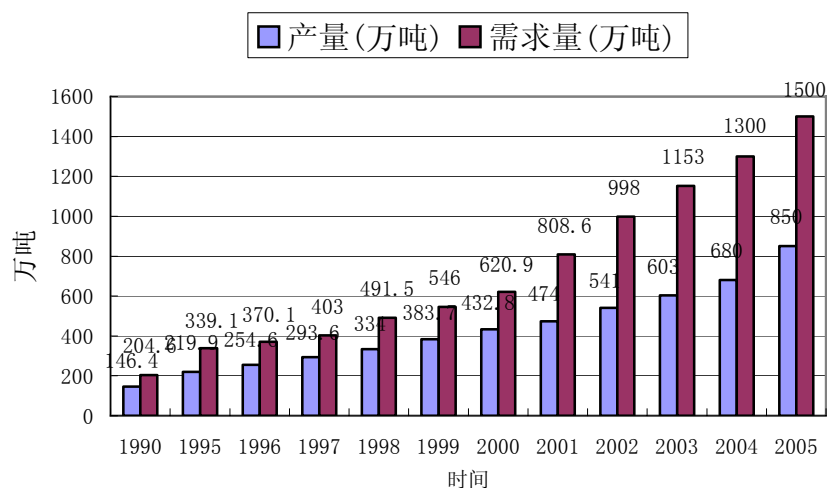


图 1-3 世界氧化铝产量及需求量

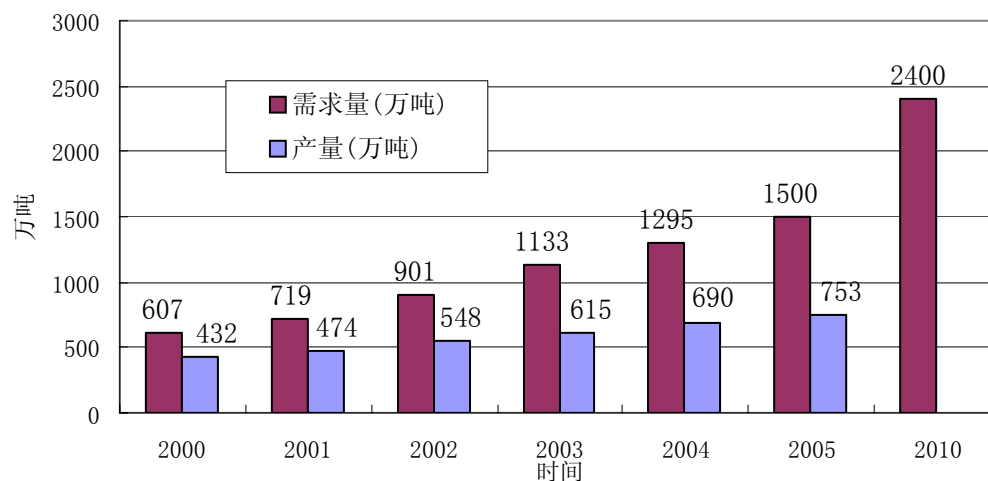


图 1-4 中国氧化铝产量及需求量

1.4.2 氧化铝的生产

目前,氧化铝的生产从大体上可以分为三类^[4]:酸法,碱法,电热法。

1.4.2.1 酸法生产氧化铝

酸法是用适当的无机酸处理矿石,生产相应的铝盐,如 AlCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等,使得矿石中的有效成分进入溶液,矿石中的氧化硅不与酸作用而残留于渣中;将铝盐进一步净化除铁后,分解得到氧化铝。用酸法生产氧化铝在理论上是合理的,但是需用昂贵的耐酸设备,且酸的回收非常困难,所以难以进行大规模的工业生产。目前只有少数厂家采用酸法生产氧化铝,如我国的温州氧化铝厂。

1.4.2.2 碱法生产氧化铝

碱法的基本原理是使矿石中的氧化铝与碱在一定条件下生成铝酸钠进入溶液,与二氧化硅和氧化铁等杂质分离,然后再使纯净的铝酸钠溶液分解析出氢氧化铝,氢氧化铝经高温煅烧制得成品氧化铝。碱法生产氧化铝又可分为拜耳法、烧结法、联合法等。碱法是目前最重要的氧化铝生产方法。

1.4.2.3 电热法生产氧化铝

电热法用来处理高铁铝矿,将铝土矿与炭还原剂配成炉料,在电弧炉内进行高温(2000°C)还原熔炼。矿石中的氧化硅和氧化铁被还原成硅铁合金,而氧化铝则呈熔融状态的铝酸钙渣上浮,由于比重不同而分层。所得氧化铝渣再用碱法处理,从中提取氧化铝。目前电热法生产氧化铝还处于研究阶段。

1.4.3 碱法生产氧化铝的基本原理及特殊性

1.4.3.1 碱法生产氧化铝的基本原理

目前,世界上的氧化铝90%以上是采用碱法生产,而碱法生产以拜耳法为主,约占氧化铝产量的90%。拜耳法基本过程包括:矿石处理,铝酸钠溶液分解,赤泥沉降,氢氧化铝洗涤,焙烧等工艺过程。

铝土矿溶出过程是拜耳法氧化铝生产中重要的工序之一,其实质可以用方程(1-1)表示,所用的体系是在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 。



以氢氧化钠处理铝土矿，得到铝酸钠溶液，通过分解得到纯的氢氧化铝和氢氧化钠，氢氧化铝以结晶形式析出，氢氧化钠返回流程，再次利用处理铝土矿，构成拜耳法循环。铝酸钠溶液的分解本质是从铝酸钠溶液中析出氢氧化铝固体的过程，属化学反应过程，其基本的反应方程式为（1-2）：



实际的铝酸钠溶液分解过程不单是晶种的长大，而包含有以下几个复杂的物理化学变化：

- （1）、次生晶核的形成；
- （2）、氢氧化铝晶种的附聚；
- （3）、氢氧化铝晶体的长大；
- （4）、氢氧化铝晶粒的破裂和磨损。

在分解过程中，这些现象往往同时发生，分解产物的粒度分布往往也是这些作用的综合结果。

1.4.3.2 碱法生产氧化铝的特殊性

尽管碱法生产氧化铝是目前世界上最主要的氧化铝生产方法，也已经在世界各地得到了大规模的实施，取得了举世瞩目的成就，但是在碱法生产氧化铝的过程中还有许多问题没有或没有完全解决，如铝酸钠溶液的结构、赤泥再利用等问题。

在分解过程中，铝酸钠溶液表现出许多特殊的行为，如（1）铝酸钠溶液强烈的过饱和现象，（2）分解时间长，分解率远低于理论分解率，（3）铝酸钠溶液与氢氧化铝晶体之间的界面张力高达1.25N/m，氢氧化铝难以自发成核，分解过程需要添加大量的晶种，这些现象实质上都是铝酸钠溶液复杂结构的表现。关于铝酸钠溶液的结构，一直是学术界争论不休的问题，目前还没有一个定论，不同温度、 α_k 甚至外场都会对其结构产生影响。甚至不同研究者采用不同的仪器进行研究，结果也不尽相同，表1-2中为文献^[5]所列的铝酸钠溶液中铝存在的状态及存在条件。

1.4.3.3 强化铝酸钠溶液分解的措施

在工业生产中，为提高生产效率，往往需要采取一些特殊措施来加快铝酸钠溶液的分解过程。根据 Al(OH)_3 结晶机理，国内外从不同角度、采用不同方面研究了强化种分过程的可能性，取得了显著的效果。表1—3为部分强化铝酸钠溶液分解的措施。

表 1-2 铝酸钠溶液的结构及存在的条件

Al 在溶液中存在的状态	条件	文献
$\text{Al}(\text{OH})_4^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$	温度较低的稀溶液中	陈国辉 ^[5]
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	中等浓度溶液中	Moolenaar ^[6] 、陈念贻 ^[7]
$\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$	温度较高或浓度较高	Moolenaar ^[6] 、Chen N Y ^[7]
$\text{Al}(\text{OH})_4^- \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$	Al_2O_3 在 $1 \sim 1.67 \text{mol.l}^{-1}$	陈念贻 ^[8-9]
S_4 对称的 $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^-$	中等浓度溶液中	李洁 ^[10]

表 1-3 强化铝酸钠溶液分解的措施

方法	原理	文献
晶种活化	增大比表面, 来提高活性点的数量, 或者加强液体与晶体之间的传质作用, 破坏包裹晶体的杂质液层, 使表面的活性点得到充分利用	薛红等 ^[11] , 上官正 ^[11] , Hideo Miki ^[13] , Li D.F. ^[14] , Paramzin S.M.等 ^[15-16]
添加剂	有机 改善粒度分布, 提高分解率 无机 向铝酸钠溶液中加入铝盐 ($\text{AlF}_3, \text{AlCl}_3, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$等)^[23] 和铁盐, 当其添加量达到或超过溶液中氧化铝含量的1%时, 即可促进对晶体附聚、长大的影响,	Moody^[17], 毕诗文等^[18], 张斌^[19], Hachgenei等^[20] B.Gnrya & N.Brown^[21, 22]
外场作用	通过某些外场处理, 增加溶液中离子紊乱状态, 增大溶液的不稳性, 提高分解速度, 缩短分解时间。能够促进晶核的生成, 提高分解率	赵继华 ^[24] , Chen G. H. ^[25] , Liu J. B. ^[26] , 韩颜卿 ^[27]
去除杂质	提高晶体表面活性, 促进晶体进一步长大及二次成核、颗粒附聚, 避免杂质进入产品内部, 从而提高氢氧化铝产品的质量	I. V. Davydov ^[28]
处理母液	将母液的苛性比进一步降低, 则可使溶液中的氢氧化铝继续沉淀, 提高整个生产的分解率。	美铝 ^[29]
加强紊流	可以强化传质过程, 使溶液与晶体充分接触, 并利用二者之间的磨擦作用, 清洁颗粒表面, 消除杂质降低颗粒活性的影响	V.Ya.Abramov ^[30]

1.5 世界及中国的氧化铝生产技术现状

1.5.1 世界氧化铝生产技术现状

氧化铝的生产技术与铝土矿类型密切相关,特别是铝土矿的溶出条件(温度、压力)存在很大的差异,表 1-4 为不同类型铝土矿的溶出条件。从表 1-4 可以看出,从三水铝石的低温低压、低碱浓度溶出到一水硬铝石的高温高压、高碱浓度溶出,都是由于矿石的类型及其特性所决定的。

表 1-4 不同铝土矿的溶出条件

	三水铝石	一水软铝石	一水硬铝石
莫氏硬度	2.5-3	3.5-4	6.5-7
溶出性能	好	较好	差
配料 Na_2O_k 浓度g/l	120-140	200-220	220-240
溶出温度 $^{\circ}\text{C}$	140-145	225-245	>250
溶出时间 min	10-60	30-60	60-90

表 1-5 世界主要铝土矿生产国的储量品位及其矿物类型

国别	储量 $\times 10^6\text{t}$	基础储量 $\times 10^6\text{t}$	平均品位		主要矿物类型
			$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{SiO}_2\%$	
几内亚	74	86	45~55		一水软铝石/三水铝石
澳大利亚	44	87	32~52	4~5	三水铝石
牙买加	20	25	50	2~3	三水铝石
巴西	18	29	45~50		三水铝石
印度	7.7	14	45~60	1~5	三水铝石
中国	7.0	23	56~72	6~13	一水硬铝石
圭亚那	7.0	9.0	55~60		三水硬铝石
希腊	6.0		56~58		一水软/硬铝石
苏里南	5.8	6	55	2~4	三水铝石
委内瑞拉	3.2	3.5	51	2~3	三水铝石
俄罗斯	2.0	2.5			一水软/硬铝石
其他国家	25.3	45			一水软/硬铝石
合计	220	330			

表 1-5 为世界主要铝土矿产出国的储量品位及其矿物类型,从表中可以看出,世界上大部分的铝土矿为三水铝石和一水软铝石。因此也就决定了世界各氧化铝厂生产技术的不同,以几内亚、澳大利亚等地为代表的三水铝石型矿物大多采用纯拜耳法溶出工艺,而以中国为代表的一水硬铝石型铝土矿大多采用烧结法或拜耳法与烧结法相结合的溶出技术。

1.5.2 中国的氧化铝生产技术现状

中国氧化铝生产技术有拜耳法、烧结法和烧结与拜耳法相结合的联合法,其工艺流程分别见图 1-5~图 1-7 所示。

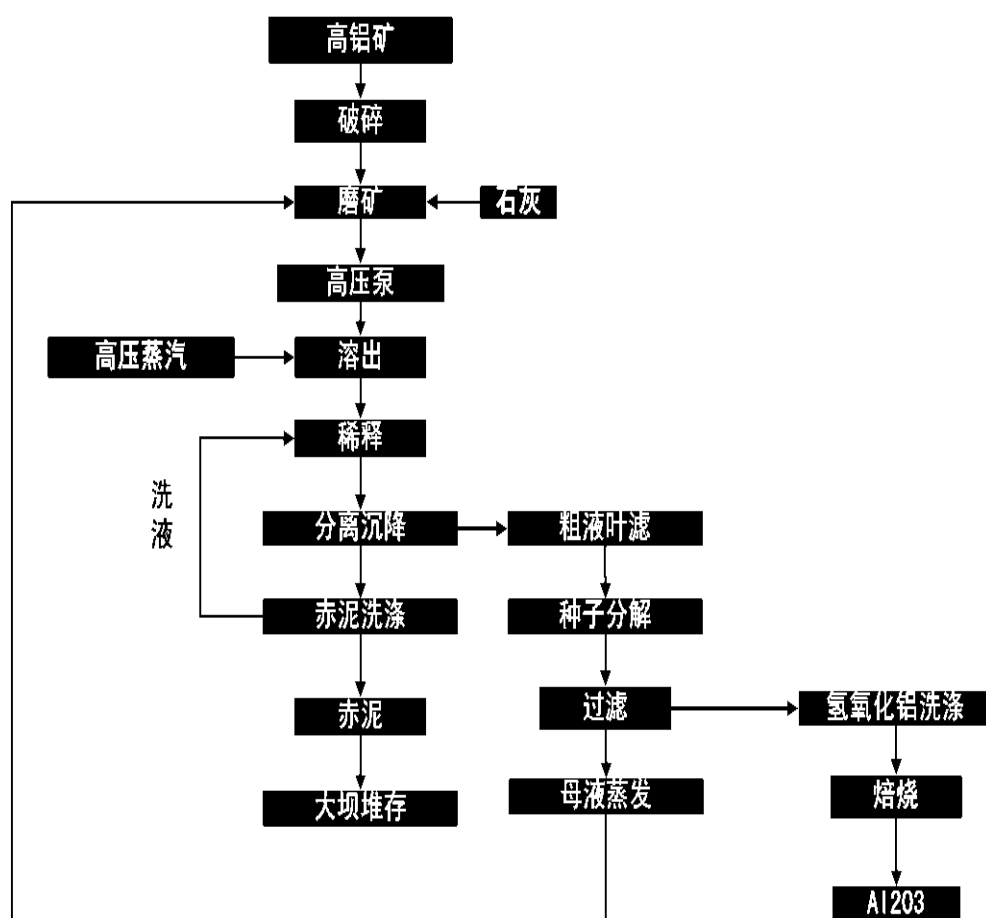


图 1-5 拜耳法生产氧化铝工艺流程图

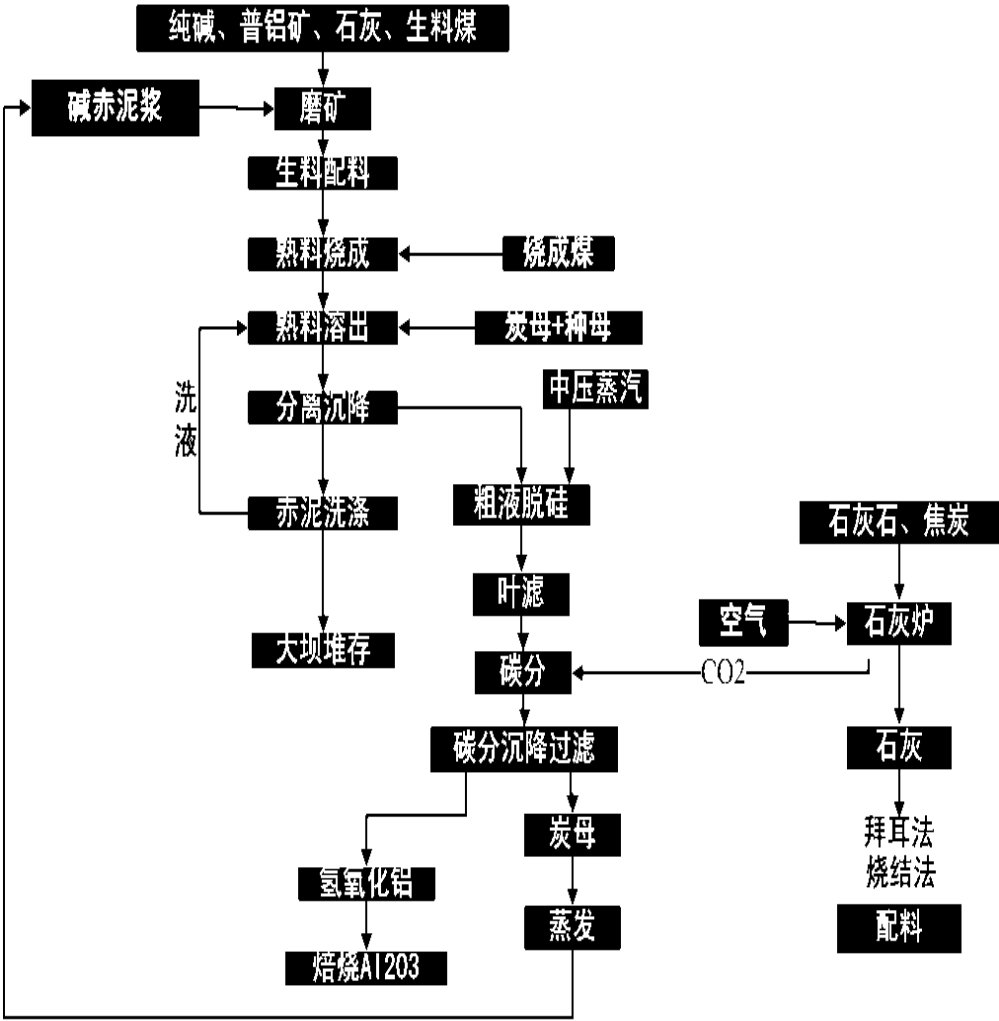


图 1-6 烧结法生产氧化铝工艺流程图

中国铝土矿 98%为高硅一水硬铝石型，矿石的特点决定了中国氧化铝生产技术的特点，主要采用烧结法或烧结与拜耳法相结合的生产工艺。表 1-6 为目前中国铝业股份有限公司下属氧化铝分公司的生产工艺现状，从表 1-6 可以看出，只有平果分公司采用纯拜耳法生产工艺。

表 1-6 中国铝业股份有限公司下属氧化铝分公司的生产方法

氧化铝厂	山东	河南	中州	山西	贵州	广西
现有生产方法	烧结法	联合法	烧结法	联合法	联合法	拜耳法
扩建后的生产方法	烧结法	联合法	联合法	联合法	联合法	拜耳法

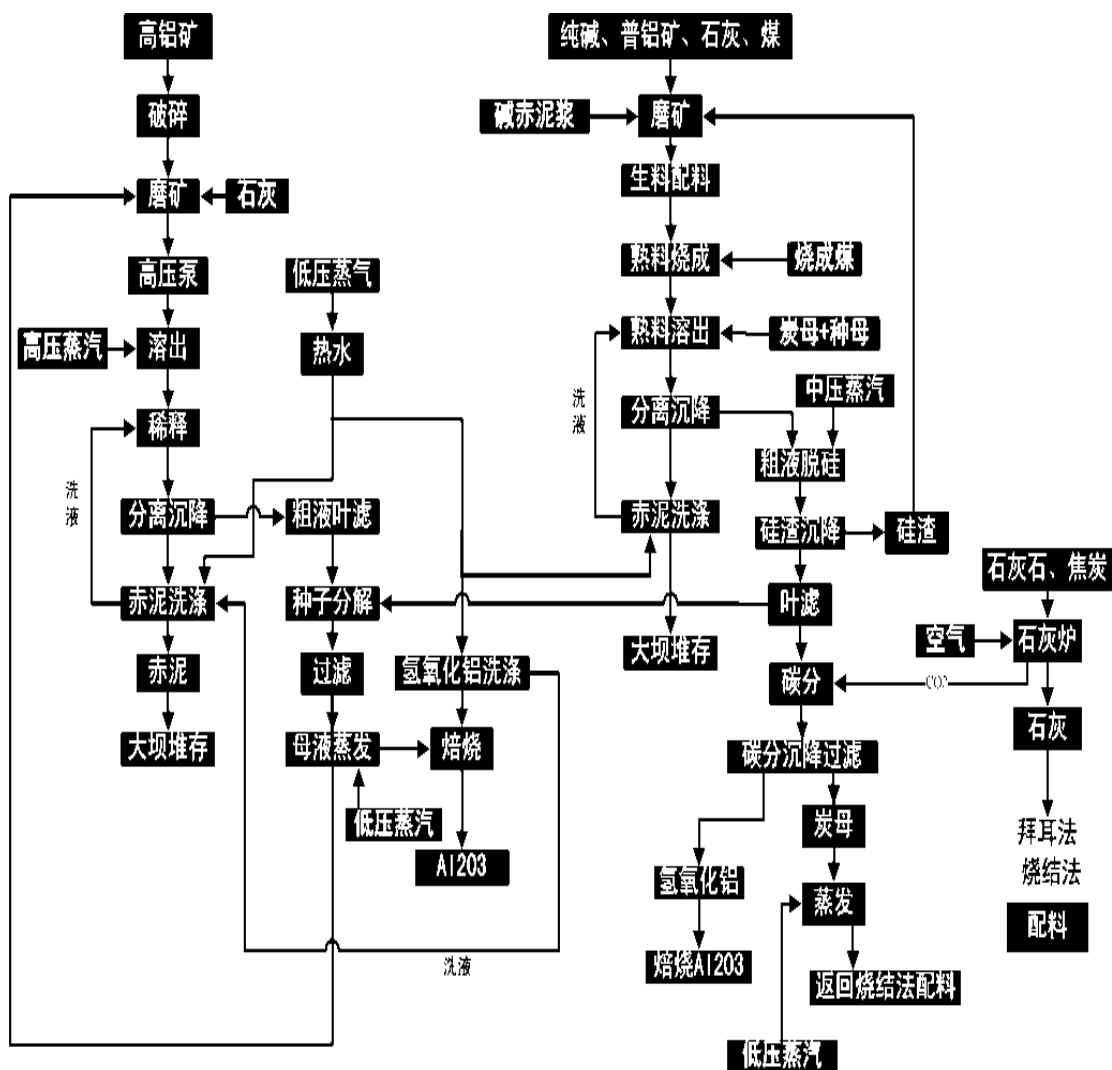


图 1-7 联合法生产氧化铝工艺流程图

1.6 砂状氧化铝生产技术

铝电解工业的发展使得对电解用原料——氧化铝的认识和要求也在不断变化，上世纪 60 年代风行的上插自焙阳极电解槽和旁插自焙槽需要安息角大、保温性能好、吸湿性差的原欧洲型（粉状）氧化铝为原料。近年来，环境保护越来越受到国际社会的普遍重视，大容量、高效率、自动化、低污染的预焙铝电解技术是当今铝工业发展方向，正在取代传统的高能耗、高污染的自焙铝电解技术。中间点式下料大型预焙槽和干法净化技术得到了越来越广泛的应用，现代铝电解工业对氧化铝的质量要求越来越严格，特别对冶金级氧化铝在流动性、起尘性、载氟性、溶解性提出了更高的指标，以满足电解铝工业对环境的要求，相应地则要求使用颗粒粗、熔解速度快、吸附氟化氢（HF）等有害气体性能好的美洲型

氧化铝——即砂状氧化铝。西方国家上个世纪 80 年代开始使用砂状氧化铝，由于砂状氧化铝良好的物理化学性能，可获得更高的电流效率和更低的电解电耗（见图 1-8）。

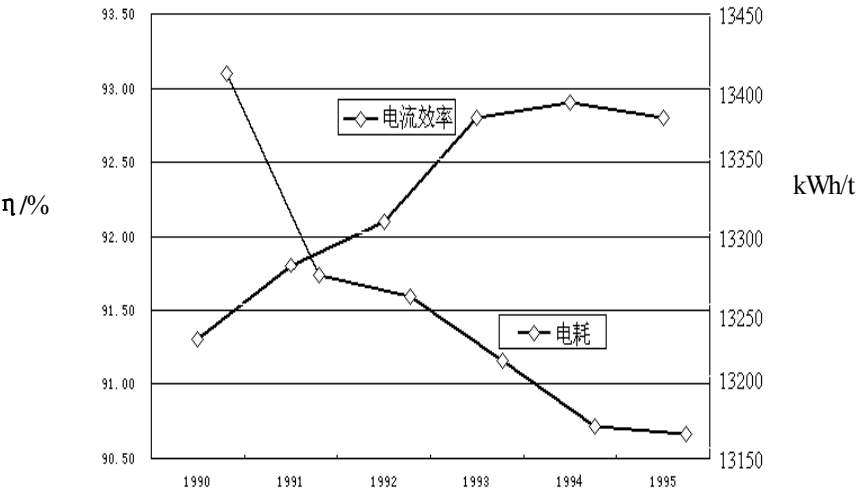


图 1-8 电解铝电流效率和电耗

经过长期的试验研究及生产实践，对铝电解用砂状氧化铝的质量要求有了统一的认识。对砂状氧化铝质量的基本要求见表 1-7。

表 1-7 铝电解对砂状氧化铝的质量要求

	一般要求	典型值
+150 μ m	<5%	~1%
-45 μ m	<10%	3~6%
-20 μ m	<2%	~1%
磨损指数	<25%	14~18%
BET 面积	>60m ² /g	65~75 m ² /g
α相	2~6%	2~6%
LOI	<1%	<1%
Na ₂ O	0.2~0.5%	0.3~0.4%

1.6.1 国外的砂状氧化铝生产技术

70 年代初, 美国铝业公司采用三水铝石铝土矿率先生产出砂状氧化铝, 成功地用于改造其所属生产粉体氧化铝的工厂, 并开发出以砂状氧化铝为吸附剂的电解铝干法脱氟技术, 在全世界铝工业得到迅速推广和提高。使得电解铝厂排放的含氟气体集气和净化效率达到 99% 以上, 吨铝排氟量降低到 0.55kg/t, 消除了电解铝工业严重污染环境的问题。冶金级氧化铝粉状与砂状长期对峙的局面在 70 年代末统一于砂状氧化铝生产。

70 年代后期, 电解铝厂普遍采用干法净化氟的方法生产电解铝, 欧洲和日本原生产粉状氧化铝的工厂纷纷改产砂状氧化铝。瑞士铝业公司 1978 年取得生产粗粒氧化铝的德国专利, 1979 年用以改造在澳大利亚的戈夫氧化铝厂, 同年 11 月竣工, 产能由 100 万吨提高到 110 万吨, 这是国际铝工业改产砂状氧化铝较早成功的实例。

80 年代后期, 法国铝业公司决定将原产粉状氧化铝工厂改为砂状氧化铝, 认为只要产品能够达到粗的粒度分布, 分解过程应尽量少改动, 以节约投资。同时, 为保持原来的高固含、低分解温度所达到的高产出率, 又主张尽量少改变流程参数。1978 年最初在 La Barasse 厂试产砂状氧化铝时, 只将分解原始温度从过去的 53~55℃, 提高到 58~69℃, 终温保持在过去 45~50℃。但为保证产品氧化铝的粒度, 不得不增加一段高固含分离器, 以减少产品中小于 45 μm 的粒级。

经过不断的完善和技术进步, 在生产砂状氧化铝方面, 国际上形成了三套成熟的晶种分解砂状氧化铝生产技术^[31]: 法国铝业公司 (Pechiney) 的一段法生产技术, 美国铝业公司 (Alcoa) 的二段法生产技术和瑞铝 (Alusuisse) 的二段法生产技术, 生产原则工艺流程如图 1-9、图 1-10 和图 1-11 所示, 图中 P 为产品分级, S 为二级粗种分级, T 为三级细种分级。

法铝一段法生产技术可以在较高的分解原液浓度及较高分子比的条件下, 采用高固含循环的方式生产砂状氧化铝。一般用于一水软铝石型铝土矿或者一水硬铝石与一水软铝石混合型铝土矿为原料的种分法过程, 其特点是分解氧化铝产出率高, 一般可达到 80~90kg/m³, 但产品强度相对较差, 一般磨损指数在 15~25%。

美铝二段法生产技术是将粗细晶种按一定比例混合加入分解附聚段, 在较高温度下, 细晶种进行附聚, 再经过中间降温提高分解过饱和度, 使晶种填充长大, 其方法适用于在较低的种分原液浓度及较低的分子比条件下生产砂状氧化铝, 适用于以三水铝石型铝土矿为原料的种分法生产过程。其特点是分解产出率低, 一般只有 60~65kg/m³, 但产品强度好, 一般磨损指数小于 10%。

瑞铝的二段法是在美铝二段法的基础上结合自身的专利技术加以改进形成

的,和美铝的二段法相比,瑞铝的二段法应用了美铝二段法中细晶种高温附聚的优点,将粗细晶种分别添加,即经过分级后将细晶种加入附聚段,将粗晶种加入长大段。其特点是在更高的原液浓度下生产砂状氧化铝,强化了分解产出过程,其分解产出率可以达到 $75\sim 80\text{kg/m}^3$,远高于美铝二段法,但强度指标磨损指数达到 $12\sim 18\%$,比美铝二段法略差。

以上三种生产砂状氧化铝的方法属法铝一段法氧化铝产出率最高,但其强度最差;美铝二段法其砂状氧化铝强度最好,但其产出率最低;瑞铝二段法其分解产出率较高,氧化铝强度也较好。

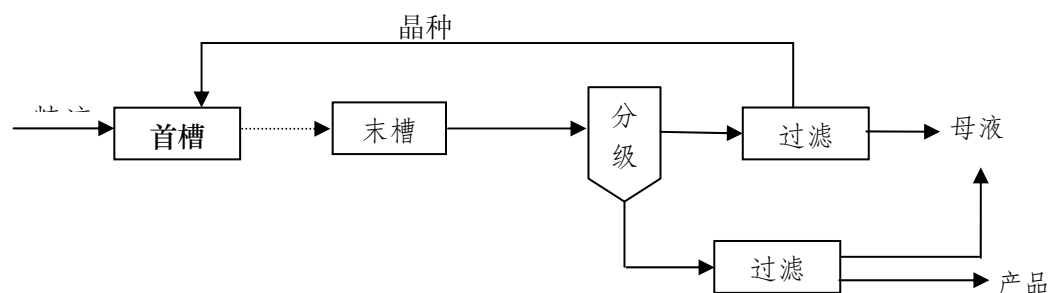


图 1-9 法铝一段法生产砂状氧化铝流程

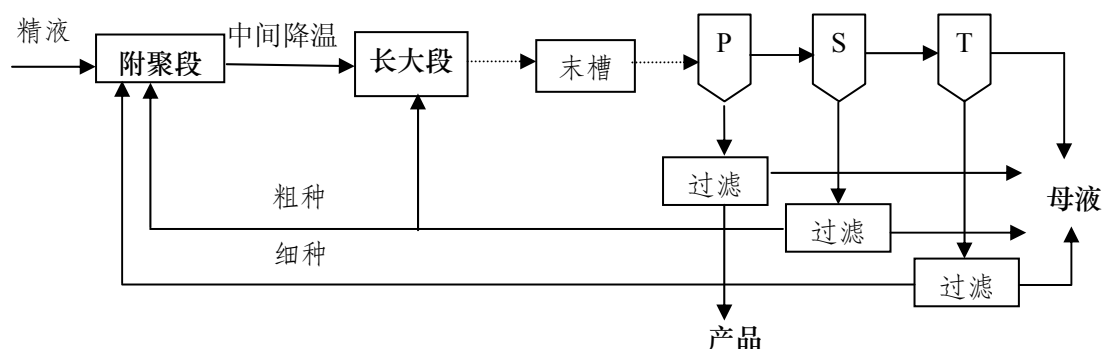


图 1-10 美铝二段法生产砂状氧化铝流程

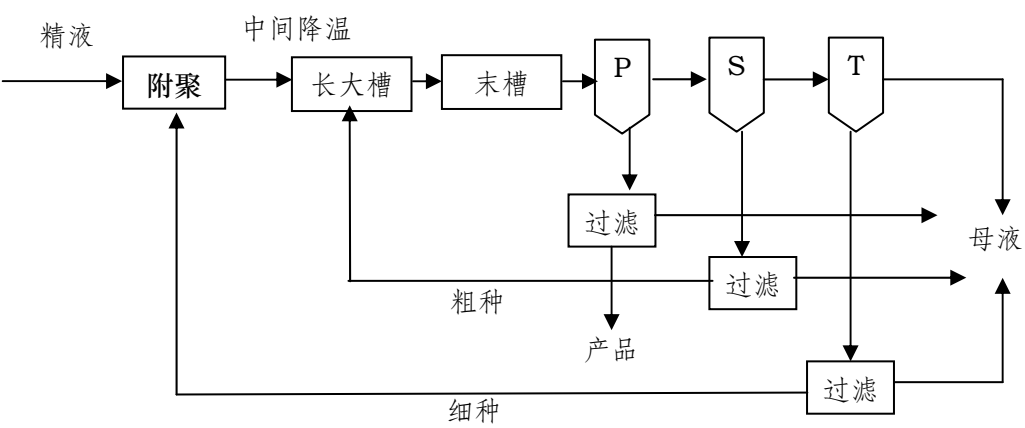


图 1-11 瑞铝二段法生产砂状氧化铝流程

三种典型的砂状氧化铝生产技术的比较见表 1-8。

表 1-8 三套砂状氧化铝生产工艺的基本特征

方 法 名 称	技术 来源	主要应用 产家	主要应用条件			产品 Al ₂ O ₃ 物理性能			产出 率 (%)
			N _K g/l	α _K	首槽 温度 (℃)	-45 μ m (%)	Al (%)	BET 比表面 m ² /g	
一 段 法	Pechiney	NALCO A.D.G	150~160	1.54	58~60	7	15~25	70~90	80-90
二 段 法	Alcoa	Q.A.L Worsley	110~120	1.30~1.40	70~75	3~4	<10	60~80	60-65
法	Aluswiss	Gove. C.V.G.Bauxilum	140~150	1.30~1.40	74~76	3	12~18	60~80	75-80

1.6.2 中国砂状氧化铝生产的技术进步

中国铝土矿资源的特点决定了中国氧化铝生产工艺的特点，中国氧化铝生产工艺的特点在很大程度上决定了中国冶金级氧化铝产品的质量。中国氧化铝生产工艺的多样性再加之过去采用回转窑焙烧氧化铝，使得进一步优化冶金级氧化铝产品的物理性能及化学纯度较为困难。自上个世纪 50 年代至本世纪末，虽然产品质量有明显提高，但基本上是以中间状为主，表 1-9 为上个世纪 90

年代中期中国氧化铝物理化学性能情况,从表中可看出,主要的物理性能指标和当时国外的砂状产品相比,有明显的差距。

表 1-9 90 年代中期中国氧化铝物理化学性能

	氧化铝厂 A	氧化铝厂 B	氧化铝厂 C	国外对比(美铝)
安息角(度)	31.28	38.27	39.00	32.36
比表面积(m^2/g)	35.07	39.74	29.30	53.36
α - Al_2O_3 (%)	38.8	27.1	47.4	6.8
-45 μm (%)	27.63	44.69	50.20	6.58
磨损指数(%)	31	36	30	9~10
容重(g/cm^3)	0.97	0.92	0.97	0.97
Na_2O (%)	0.50~0.55	0.50~0.55	0.50~0.55	0.7
SiO_2 (%)	0.02~0.04	0.02~0.04	0.02~0.04	0.03
Fe_2O_3 (%)	0.03~0.04	0.03~0.04	0.03~0.04	0.03
LOI(%)	0.4~0.8	0.4~0.8	0.4~0.8	0.5~0.9

近几年来,随着我国加入 WTO 以及国际氧化铝市场竞争的日益激烈,尽快实现冶金级氧化铝产品砂状化已成为迅速提高我国氧化铝工业国际竞争力的必要条件。

为此,国家科技部将“砂状氧化铝生产技术研究”列为“十五”国家重点科技攻关专题,同时,中国铝业股份有限公司也高度重视,加大了该研究领域的投入力度。几年来,在以一水硬铝石型铝土矿为原料的砂状氧化铝生产技术的研究开发方面,取得了显著成效。

碳酸化分解砂状氧化铝生产技术开发已经取得成功,并已实现了产业化应用。通过系统的基础研究及工业规模的试验研究,成功开发出了连续碳酸化分解生产砂状氧化铝的新技术,工业应用结果表明,生产得到的氧化铝产品质量为+150 μm 平均 4.83%, -45 μm 平均 9.64%, 磨损指数平均 10.5%, 比表面积 63~80 m^2/g , 达到了砂状氧化铝的质量要求。该成果可在烧结法碳分生产系统推广应用,成功实施后可使我国约 30%的氧化铝产品实现砂状化,大幅度地提高了我国氧化铝产品的市场竞争能力,具有显著的社会和经济效益^[32]。

以我国一水硬铝石型铝土矿为原料的氧化铝生产工艺,为获得高的产出率和低的生产能耗,致使晶种分解过程的苛性碱浓度高,苛性比高,在此条件下生产砂状氧化铝没有成熟的国外技术和经验可供借鉴,再加上晶种分解工序分

解周期长，影响因素复杂，规律性研究困难，试验结果的重现性差，技术开发的难度大。在中国铝业股份有限公司的组织领导下，结合我国氧化铝的生产条件特点，取得了重大进展，形成了一套较完整的一水硬铝石生产砂状氧化铝的工艺技术，并成功地应用于工业实践。工业应用结果表明，种分砂状氧化铝产品的-45 μm 含量一般在 18%左右，磨损指数一般在 20%左右，其产品的物理性能指标已基本上满足现代铝电解工业的要求。表 1-10 对 2004 年中国铝业股份有限公司下属各分公司生产的砂状氧化铝与国外生产的砂状氧化铝的基本物理性能进行了对比。

表 1-10 2004 年中国砂状氧化铝与国外砂状氧化铝性能对比

样品产地	安息角°	松装密度 (g/cm ³)	比表面积 (m ² /g)	产品粒度 (-45 μm %)	磨损指数 (%)
广西	31.3	1.00	84.5	13	24
贵州	32.1	1.00	81.2	15.56	25
河南	31.6	1.06	49.0	25	17
山东	36	0.99	68.9	22.96	25
中州	33.9	0.95	81.3	18.7	16.65
山西	32	1.02	59.8	24.9	21.6
Nalco	32.6	0.98	64.8	15.7	25.1
Worsley	33.2	0.98	79.5	8.1	5.7
Guinea	30.6	1.01	/	6.9	38.7

总之，我国氧化铝工业界及科技界系统开展了提高冶金级氧化铝产品质量的研究，特别是优化氧化铝产品物理性能指标的研究，使得我国冶金级氧化铝产品的物理性能指标与过去相比，有明显的改善，虽然和国外的砂状氧化铝相比，某些指标有一定差距，但是基本上可以满足现代铝电解工业的需要。

1.6.3 中国砂状氧化铝生产技术的发展方向

1.6.3.1 碳酸化分解砂状氧化铝生产技术

碳酸化分解砂状氧化铝生产技术的发展方向是如何在高浓度条件下，通过碳酸化分解实现氧化铝产品的砂状化。

从现有生产系统优化的角度考虑，已有的纯烧结法和联合法中的烧结法部分都应走强化烧结法的道路，为此，烧结法系统中的湿法部分，包括碳酸化分

解过程都必须走高浓度的工艺路线。浓度提高以后碳酸化分解过程的机理以及杂质离子如含硅离子的反应行为等都会发生相应的变化。因此,从进一步优化技术经济指标、迅速提升中国氧化铝工业的市场竞争能力考虑,碳酸化分解砂状氧化铝生产技术的发展方向是高浓度条件下碳酸化分解砂状氧化铝生产技术。

1.6.3.2 种分砂状氧化铝生产技术的发展方向

(1) 高浓度条件下优化晶种附聚条件,增加晶种长大动力

细晶粒附聚是分解主要的反应机理之一。附聚过程的优化可以大幅度提高产品强度,改善产品粒度分布。

J.V.Sang 认为^[33]提高结晶长大过程的过饱和度,增加晶种长大动力,有利于小颗粒在已有颗粒缝隙处的填充,从而有利于提高产品氧化铝的总体强度,如何针对一水硬铝石在高浓度、低过饱和度条件下高效地生产高强度砂状氧化铝,仍然是今后需要持续研究的方向。

图 1-12 和图 1-13 是国产种分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒和国外种分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒的形貌对比。由此可以看出,国外 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒中小颗粒的填充程度较高,而中国的砂状氧化铝主要是结晶度较好。

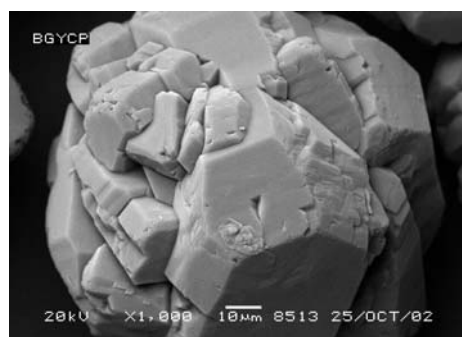


图 1-12 国内种分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒的形貌

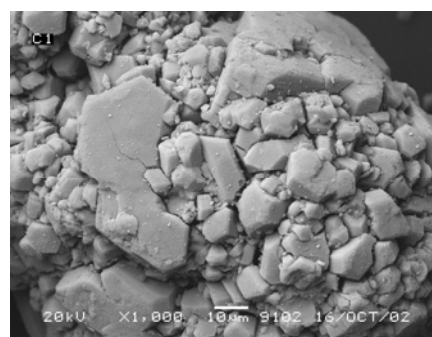


图 1-13 国外种分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒的形貌

(2) 种分系统中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子数的综合平衡

整个分解过程中净产生的新品粒数与产出的产品粒子数应处于平衡状态^[34]。在分解过程中,细晶粒的附聚、晶体长大、二次成核以及晶粒之间的磨损等四种分解反应机理共存,如何实现分解过程的粒子数平衡,是晶种分解过程稳定运行的必要前提。

(3) 添加剂技术

添加剂技术是强化晶种分解过程的有效途径之一。在国外的晶种分解过程中较为普遍地采用了添加剂,取得了较好的效果。如何根据中国氧化铝工业的生产条件特点,研究开发出适宜的添加剂,达到强化晶种分解过程的目的,也是我国晶种分解生产砂状氧化铝技术发展的主要方向之一。

1.7 氧化铝晶体结构和性能的研究

物质结构决定性能,运用结构知识,依据晶体的宏观与微观结构因素,去探索和寻找符合人们要求的新材料,或发现已知材料的新性能,已成为研究结构和性能关系的一个新领域。

随着砂状氧化铝在铝电解工业应用的日趋广泛,国内外对砂状氧化铝的结构和性质以及与工艺条件的关系进行了研究。从结构角度分析,砂状氧化铝优良性质源自其独特的晶体结构;从工艺角度分析,氧化铝性能主要与铝酸钠溶液的分解过程和氢氧化铝的煅烧条件有关。

氧化铝强度由其独特的晶体结构决定。李洁等^[12]发现氢氧化铝的有利生长基元 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]$ 可以不断缩合,促成晶核的形成和晶体的长大,生长基元的形态多变将使晶粒具有生长形态多变性。

Tan.J^[35,42]等采用扫描电镜对种分、碳分氧化铝进行了分析,发现大颗粒中小晶粒的数目、大小晶粒间的粘结、晶粒的尺寸、晶粒结合时的各向同性都会改变氧化铝的显微结构,从而改变颗粒的强度;高强度的氧化铝显微结构应是:组成大颗粒的大部分小晶粒尺寸较小,晶粒之间粘结紧密,且小晶粒结合时呈各向同性。

J.V.Sang^[33]通过研究铝酸钠溶液的浓度和苛性比等对分解的影响,发现溶液过饱和度小时能促进晶体生长,所得氢氧化铝是由细的单晶组成,形成强度高的镶嵌式结构;低饱和度时得到的氢氧化铝是由大的单晶组成,煅烧产品强度差。

J.Eduardo^[36]等认为要获得高强度的氧化铝,必须控制铝酸钠溶液分解过程中附聚阶段,并且溶液的过饱和度和晶种的添加量是两个重要影响因素。

J.L.Anjier^[37]在研究中发现,氧化铝的强度不仅与氢氧化铝的强度和粒度分布有关,而且与附聚时间也有很大的关系,附聚时间在 4~6 小时左右时,氢氧化铝颗粒的强度得到提高。

张樵青^[38]在研究中发现,晶种置换对产品强度有极为明显的影响。只有经

过必要的循环，在被研究的分解工艺条件下由分解产出的新晶种逐步置换原始晶种后，才能显示出被研究的分解工艺的本能及其产品可能达到的强度。

程立^[39]对高浓度精液制取砂状氧化铝的最佳条件进行了研究，发现晶种的活性、粒度组成、添加方法与数量对产品砂状氧化铝的物化性能（强度、比表面积、粒度等）有明显的影响。

尽管影响氧化铝强度的因素很多，但是氧化铝的晶体结构是决定性因素，分析由氢氧化铝晶体叠合形成的氢氧化铝晶粒中叠合状态与强度的关系，以期获得氢氧化铝晶体叠合状态以及粒径分布对氢氧化铝以及氧化铝强度的影响规律，可以为砂状氧化铝生产提供理论依据。

1.8 本论文的研究内容

综上所述，氧化铝强度由氢氧化铝或氧化铝独特的晶体显微结构决定^[10,40-44]，要获得高强度砂状氧化铝所具有的晶体显微结构，铝酸钠溶液分解形成氢氧化铝过程中晶体叠合方式与附聚方式的控制是关键。结合砂状氧化铝工业生产实际中存在的问题，本论文拟从以下方面进行系统研究：

（1）通过研究氢氧化铝晶体叠合的应力状态并应用有限元计算方法，理论计算氢氧化铝（氧化铝）显微结构与强度的关系；

（2）通过对小晶粒附聚过程进行系统研究，揭示氢氧化铝晶粒附聚与氧化铝产品强度关系；

（3）根据我国一水硬铝石型铝土矿的资源特点，为了获得高强度砂状氧化铝，为了对氢氧化铝晶体叠合方式及氢氧化铝晶粒附聚方式进行有效控制，提出高强度砂状氧化铝生产新技术并在实际工艺生产过程进行实施，。

第二章 氢氧化铝晶体叠合与砂状氧化铝强度关系

2.1 前言

铝工业通常按氧化铝的物理性质将其分为砂状与粉状两种类型^[45~46], 有时还将介于其间的称为“中间状氧化铝”。粒度均匀、强度好、比表面积大、粉尘小、溶解性及流动性能好的砂状氧化铝在用作铝电解原料时, 具有其它氧化铝所无法比拟的优点^[47~49], 比粉状氧化铝易于满足环境保护、干法烟气净化技术及大型中间下料预焙阳极电解槽的要求, 适应于悬浮预热及流态化焙烧的需要, 正在逐步取代欧亚原先流行生产的粉状氧化铝。

七十年代初, 在世界氧化铝生产中, 粉状氧化铝与砂状氧化铝是并行的^[50~54]。自从 1962 年国际铝冶金工程年会上提出砂状和粉状氧化铝的差别以及影响因素以来, 各国对氧化铝的物理性质都非常重视, 现代电解铝厂也越来越多地使用砂状氧化铝^[55~59]。

氧化铝的许多物理性质, 特别是比表面积、 α - Al_2O_3 含量和安息角等主要决定于煅烧条件^[35,60]; 而氧化铝晶粒的粒度和强度在很大程度上取决于原始氢氧化铝的粒度和强度。为了生产砂状氧化铝, 首先必须得到粒度较粗和强度较好的氢氧化铝^[61,62]。目前国内氧化铝工业生产中, 高强度、粗粒径的产品较少, 究其原因比较复杂, 有生产工艺的影响, 也有史前效应等因素^[63~66]。在过去和现有的研究工作中, 多数是对过饱和铝酸钠溶液分解成氢氧化铝的过程及工艺进行研究^[67~69], 而对氢氧化铝晶体结构与强度关系的报道较少, 一般只是通过对氢氧化铝的电镜照片和实际生产的经验进行比较分析^[70~72], 未从本质上寻找氧化铝强度的主要因素, 因此很难为砂状氧化铝生产提供理论指导。

氧化铝强度由其独特的晶体结构决定。李洁等^[12]发现氢氧化铝晶体结构是生长基元叠合的直接结果; 吴争平等^[41,42]采用量子化学方法确认, 六角片状体之间的相互作用(成键)以面/面间作用势最强, 面/棱为中, 棱/棱最弱。面/面间所形成的氢氧化铝的宏观晶粒体强度高; 谭军等^[42~44]研究了具有不同晶体结构的氧化铝的磨损行为, 发现具有镶嵌型结构的氧化铝强度高, 因此要获得高强度的砂状氧化铝所具有的晶体结构, 必须控制氢氧化铝形成过程中的叠合方式。

本章将从氢氧化铝晶粒的实际形貌出发, 通过建立强度计算模型, 研究氢氧化铝晶体叠合的应力状态并应用有限元计算方法, 理论计算氢氧化铝晶体叠合形成的氢氧化铝晶粒中不同叠合状态下的强度, 由此分析氢氧化铝(氧化铝)显微结构与强度的关系, 以期获得氢氧化铝晶体叠合状态、粒径分布对氢氧化

铝以及氧化铝强度的影响规律，为砂状氧化铝生产提供理论依据。

2.2 氢氧化铝晶体叠合的应力状态与强度关系

任何氢氧化铝晶粒的强度与其在外力作用下的力学行为有关。氢氧化铝晶粒中存在晶界，由两个单晶体叠合而成晶粒的力学行为异于单晶体。根据晶界两侧晶粒取向的不同，晶界对整个晶粒的力学行为的影响程度也不同。由晶界面上应变相容性的要求，晶界直接影响晶粒中各组元晶体的力学行为。因此研究晶粒的力学行为，重点在于获得各组元晶体叠合界面的应力状态。任德斌等^[73~75]用三维各向异性有限单元法对三种不同的铜双晶体中晶界附近的弹性应力场和各组元晶体主滑移系上分解切应力进行了计算分析，结果表明：同轴双晶体晶界附近的弹性应力场及主滑移系上分解切应力是连续的，非同轴双晶体晶界附近的弹性应力场主滑移系上分解切应力是不连续的。

本研究拟运用材料力学应力状态分析方法^[76~78]，以两块规则氢氧化铝晶体叠合而成的氢氧化铝晶粒为研究对象，通过计算在外力作用下不同叠合方式形成的氢氧化铝晶粒在叠合面的应力状态，研究叠合方式与晶粒强度的关系以及叠合面的破坏方式，以期建立叠合方式-应力状态-强度的关系，为氧化铝强度的研究提供理论基础。同时结合实际生产中的氢氧化铝和氧化铝产品形貌，进一步说明产品显微结构与强度的关系。

2.2.1 物理模型

由于规则氢氧化铝晶体一般为六棱柱形，为了研究不同叠合方式的晶体在重叠界面上的受力情况，把两个氢氧化铝晶体之间的叠合方式分为底面与顶面叠合，侧面与侧面叠合以及侧面与底面叠合三种方式^[79~81]，分别如图 2-1 所示。

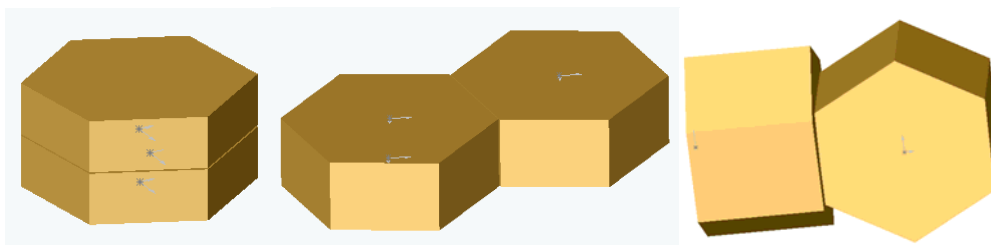


图 2-1 三种不同的叠合方式

根据材料力学理论^[63]和研究对象的实际情况，为简化计算，作以下假设：

(1) 氢氧化铝晶体为连续均匀介质、平整且没有内部结构、具有一定对称性质的正规六棱柱体，在分析其应力状态和应变时，忽略其微小变形，以简化边界条件；

(2) 将氢氧化铝晶粒简化为一端固定、另一端受载荷的固定端杆状模型；确定氢氧化铝晶粒杆状模型的约束为：底端三个方向的平动位移和三个方向的转动位移均为零；在上方氢氧化铝晶体顶面一边中点处施加静载荷，根据氢氧化铝晶体的材料性能，忽略应力集中效应。氢氧化铝（氧化铝）属脆性材料，因此分析叠合面的应力状态依照“最大拉应力理论”判断其强度以及破坏方式。

在以上约束和载荷条件下，氢氧化铝晶粒将有发生弯曲变形的趋势。本研究重点讨论氢氧化铝晶体叠合方式与晶粒整体强度的关系，并分析叠合面的应力状态分布。

2.2.2 应力分析方法

强度是指在外加载荷的作用下抵抗外力破坏的能力。外力是指来自研究对象外部的力。本研究中外力为静载荷。内力是指在外力作用下，物体各质点之间相互作用力的变化量，也称附加内力。某点的应力是指附加内力在该点的集度（强弱程度），其单位是 $\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。现以底面与底面叠合为例来说明在外力作用下，晶体的叠合面所受应力的情况。

假设下方晶体固定不动，规则氢氧化铝晶体正六边形底面边长为 a ，正六棱柱径向长度为 b 。外力 $\bar{P}$ 沿 y 轴方向垂直作用在六棱柱底边的中点处，使氢氧化铝晶粒有发生横力弯曲的趋势，叠合面 $M-M$ 上产生正应力和剪应力，过叠合面 $M-M$ 的形心且与 x 轴平行的轴称为中性轴，过叠合面 $M-M$ 的形心且与 y 轴平行的轴为叠合面沿 y 轴的对称轴，如图 2-2 所示。

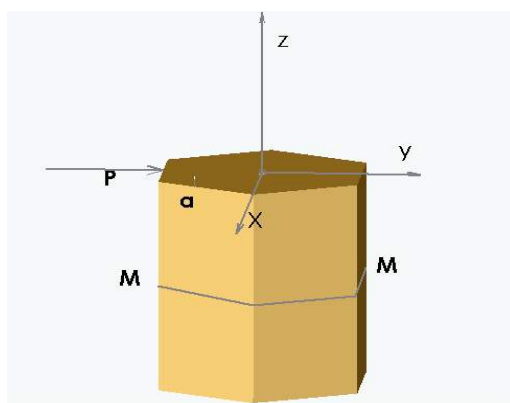


图 2-2 两晶体完全叠合受力图

$$\text{由力矩平衡条件, 有 } \bar{M}_{M-M} = \bar{P} \times b \quad (2-1)$$

式中 $\bar{M}_{M-M}$ 为横截面 M-M 上的弯矩, $\bar{P}$ 为外力, b 为外力 $\bar{P}$ 的作用点到横截面的距离。

由静力平衡条件, 晶体在 y 轴方向上不发生相对移动, 叠合面上产生剪力 $\bar{Q}$, 有

$$\bar{Q} = \bar{P} \quad (2-2)$$

力矩 $\bar{M}_{M-M}$, 剪力 $\bar{Q}$ 分别表示晶体受到作用力 $\bar{P}$ 时, 叠合面受到的合弯矩与合剪力。合弯矩与正应力相对应, 合剪力与剪应力对应。

2.2.3 计算结果与讨论

2.2.3.1 正应力与叠合面积的关系

根据平衡条件, 采用截面法, 对两块晶体在叠合面上的应力分布进行计算, 由于外力 $\bar{P}$ 的作用, 在截面上产生顺时针方向的弯矩 $\bar{M}_{M-M}$ 。

由力矩平衡方程有

$$\sum m = 0 \quad \bar{P} \times b + M = 0 \quad (2-3)$$

$$\text{横力弯曲时的正应力为 } \bar{\sigma} = \frac{\bar{M}_{M-M} \cdot y}{I_x} \quad (2-4)$$

(2-4) 式中 I_x 为叠合面对中性轴的惯性矩, 根据计算公式 $I_x = \int y^2 \cdot dA$,

得到 $I_x = \frac{5\sqrt{3}}{16} a^4$, 将它代入 (2-4) 式并与 (2-3) 式联立可得

$$\bar{\sigma} = -\frac{16\bar{P}b}{5\sqrt{3}a^4} y \quad \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} a \leq y \leq \frac{\sqrt{3}}{2} a \right) \quad (2-5)$$

式中 $\bar{\sigma}$ 为距离中性轴 y 处的正应力, $\bar{\sigma}$ 对于 y 轴对称分布。

由(2-5)式可见, 叠合面的正应力不仅与 $\bar{M}_{M-M}$ 有关, 而且与 $\frac{y}{I_x}$ 有关, 亦即与叠合面的形状和尺寸有关。最大正应力 $\bar{\sigma}_{\max}$ 发生于叠合面上离中性轴最远处。于是由公式(2-4)得

$$\bar{\sigma}_{\max} = \frac{\bar{M}_{M-M} \cdot y_{\max}}{I_x} \quad (2-6)$$

$$\text{当 } y = \pm \frac{\sqrt{3}}{2}a \text{ 时, } |\sigma_{\max}| = \frac{8\bar{P}b}{5a^3}$$

当两块晶体底面不完全重合时, 即沿 y 轴方向发生位移, 设位移为 c , 受力情况同上, 如图 2-3 所示,

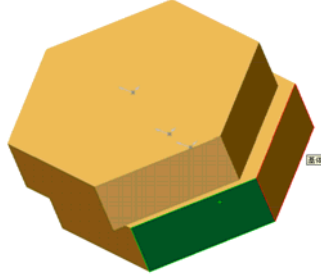


图 2-3 两晶体不完全叠合

$$\text{当 } y = \pm \frac{\sqrt{3}a - c}{2} \text{ 时,}$$

$$|\sigma_{\max}| = \frac{\bar{P}b(\sqrt{3}a - c)}{2\left(\frac{4 - \sqrt{3}}{3}a - \frac{c}{6\sqrt{3}}\right)\left(a - \frac{c}{2}\right)^3} \quad (2-7)$$

由 (2-7) 式可知, 当两块晶体沿 y 轴方向位移 c 增大时, $|\sigma_{\max}|$ 将随之增大, 即在晶界承受同等临界应力的强度条件时, 整个晶粒的强度将随界面所发生的位移 c 的增大(即叠合面积的减小)而减小。

实际中, 外加载荷为 $\bar{P}=10000\text{N}$ (25mm 的管道中的压强为 $0.4\text{MPa}^{[42,82,83]}$), $a=b=10\mu\text{m}^{[33]}$, 代入 (2-7) 式计算, 得到不同 c 值下正应力的结果如图 2-4 所示。

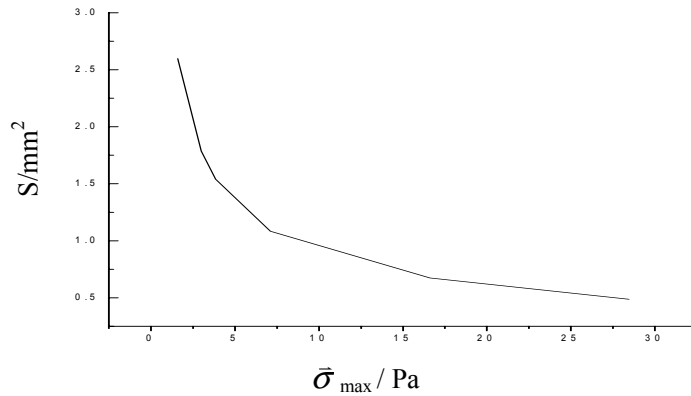


图 2-4 正应力 σ 与叠合面积 S 的关系

2.2.3.2 剪应力与叠合面面积的关系

根据平衡条件, 采用截面法, 对两块晶体的叠合面上的剪应力分布进行计算, 由于外力 $\bar{P}$ 的作用, 在截面上产生水平方向的剪力 $\bar{Q}$ 。

由静力平衡方程有

$$\sum X = 0 \quad Q - \bar{P} = 0 \quad (2-8)$$

$$\text{弯曲剪应力} \quad \bar{\tau} = \frac{\bar{Q} \cdot S_x}{I_x \cdot b} \quad (2-9)$$

将 $S_x^* = \int y \cdot dA$ 与 $I_x = \frac{5\sqrt{3}}{16} a^4$ 代入 (2-9) 式并与 (2-8) 式联立, 得

$$\tau = \frac{8\bar{P}}{5\sqrt{3}ab} - \frac{16\bar{P}}{5\sqrt{3}a^3b} y^2 + \frac{32\bar{P}}{45a^4b} y^3 \quad \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}a \leq y \leq \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)$$

当 $y = -\frac{\sqrt{3}}{2}a$ 时, $|\tau_{\max}| = \frac{32\sqrt{3}\bar{P}}{45a^2}$; 当 $y = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ 时, $|\tau| = 0$

同理, 当两块晶体底面不完全重合时, $y = -\frac{\sqrt{3}a-c}{2}$, 有

$$|\tau_{\max}| = \frac{\bar{P} \cdot \left\{ \left[\left(1 - \frac{2}{3\sqrt{3}} \right) a - \frac{c}{6\sqrt{3}} \right] \left(a - \frac{c}{2} \right)^2 + \frac{(\sqrt{3}a-c)^2}{4} \left(-\frac{13}{12}a + \frac{7}{12\sqrt{3}}c \right) \right\}}{\left(\frac{4-\sqrt{3}}{3}a - \frac{c}{6\sqrt{3}} \right) \left(a - \frac{c}{2} \right)^3 \left(\frac{3}{2}a - \frac{c}{2\sqrt{3}} \right)} \quad (2-10)$$

将实际参数代入 (2-10) 式计算, 结果如图 2-5 所示

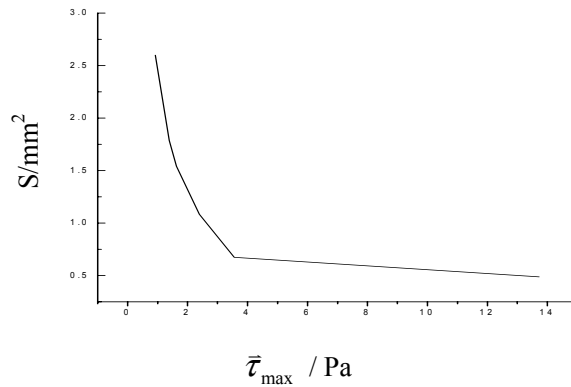


图 2-5 剪应力 $\bar{\tau}$ 与叠合面积 S 的关系

由图 2-5 可知, 当两块晶体沿 y 轴方向位移 c 增大时, $|\tau_{\max}|$ 将随之增大。

图 2-4、2-5 分别表示了不同方式叠合的晶体, 其正应力、剪应力与叠合面面积的关系, 该关系也适用于晶体侧面与侧面、侧面与底面叠合时的情况。

2.2.3.3 叠合面的应力状态分析

两块晶体完全叠合时, 在叠合面上顶边中点处、形心处、底边中点处、叠合面沿 y 轴的对称轴上距离形心分别为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 和 $-\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 处, 分别沿 x 、 y 、 z 轴方向取正方体微小单元进行应力状态分析。因为在叠合面上 x 轴两侧应力对称分布, 而且在 x 轴方向上不产生正应力和剪应力, 因此, 将六面体微元投影到 yOz 面上, 分析其二向应力状态。

同 2.2.3.1 和 2.2.3.2 的分析计算, 得到不同位置处沿 z 轴的正应力 σ_z 和沿 y 轴的剪应力 τ_{zy} 分别如表 2-1 所示。

表 2-1 不同位置处的正应力和剪应力

位置 \ 应力	σ_z	σ_y	τ_{zy}	τ_{yz}
顶边中点处	$\frac{8\bar{P}b}{5a^3}$	0	$\frac{32\sqrt{3}}{45a^2}\bar{P}$	0
y 轴 $-\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 处	$\frac{4\bar{P}b}{5a^3}$	0	$\frac{3\sqrt{3}}{10ab}\bar{P}$	0
形心处	0	0	$\frac{8}{5\sqrt{3}ab}\bar{P}$	0
y 轴 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 处	$-\frac{4\bar{P}b}{5a^3}$	0	$\frac{11\sqrt{3}}{30ab}\bar{P}$	0
底边中点处	$-\frac{8\bar{P}b}{5a^3}$	0	0	0

根据上述不同位置微元的应力计算结果, 应力状态分析结果如表 2-2 所示, 其中 α_0 、 α_1 分别为最大正应力平面法线和最大剪应力平面法线的与 z 轴的夹角。

代入相关参数, 计算得知, 在叠合面上, 如图 2-2 所示的 y 轴负方向一侧 (即靠近受力点一侧), 正应力较大, 而且距离 z 轴距离越大正应力越大。因此随着载荷的增大, 靠近受力点一侧将首先发生破坏。

由于氢氧化铝晶体属脆性材料, 且叠合面为整块晶粒最为脆弱之处, 尽管在叠合面上主应力分布方位较为复杂, 但其破坏的发生主要是由沿 z 轴方向上的正应力所决定。

表 2-2 不同位置的应力状态

位置	主应力	最大剪应力	
	最大正应力	$(\alpha_1 = \alpha_0 + \frac{\pi}{4})$	
	$\sigma_{\max}$	α_0	$\tau_{\max}$
顶边中点处	$\frac{4\bar{P}b}{5a^3} + \frac{4\bar{P}}{5a^2} \sqrt{\frac{b^2}{a^2} + \frac{192}{81}}$	$\frac{1}{2} \arctg(-\frac{8\sqrt{3}a}{9b})$	$\frac{4\bar{P}}{5a^2} \sqrt{\frac{b^2}{a^2} + \frac{192}{81}}$
y 轴 $-\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 处	$\frac{2\bar{P}b}{5a^3} + \frac{\bar{P}}{5a} \sqrt{\frac{2b^2}{a^4} + \frac{27}{4b^2}}$	$\frac{1}{2} \arctg(-\frac{3\sqrt{3}a^2}{4b^2})$	$\frac{\bar{P}}{5a} \sqrt{\frac{2b^2}{a^4} + \frac{27}{4b^2}}$
形心处	$\frac{8}{5\sqrt{3}ab} \bar{P}$	$\frac{\pi}{4}$	$\frac{8}{5\sqrt{3}ab} \bar{P}$
y 轴 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 处	$-\frac{4\bar{P}b}{5a^3} - \frac{\bar{P}}{5a} \sqrt{\frac{4b^2}{a^4} + \frac{363}{36b^2}}$	$\frac{1}{2} \arctg(\frac{11\sqrt{3}a^2}{12b^2})$	$-\frac{\bar{P}}{5a} \sqrt{\frac{4b^2}{a^4} + \frac{363}{36b^2}}$
底边中点处	$-\frac{8\bar{P}b}{5a^3}$	0	$-\frac{4\bar{P}b}{5a^3}$

2.3 氢氧化铝晶体叠合的有限元分析

2.3.1 计算方法

鉴于氢氧化铝晶粒结构的复杂性,本研究采用有限元分析方法模拟真实体系并进行静力学结构分析^[84]。有限元方法目前在工程领域是广泛采用的力学计算方法,在固体力学、流体力学、热传导学、电磁学等领域都有重要应用,它将连续介质离散成一组单元,使无限自由度问题转化为有限自由度问题,将待解微分方程的求解域划分成许多具有简单形状的子区域(有限元),然后,在每个子区域上用一些近似的方法来描述待解方程组的行为,从而可以用来分析求解形状十分复杂的结构,可以在计算中模拟各种复杂的材料本构关系、载荷和条件,可以进行结构的动力分析,可以用图形表示计算结果。

结构分析是有限元分析方法最常用的一个应用领域^[85]。结构分析中计算得出的基本未知量是位移。其他的一些未知量,如应变、应力和反力可通过节点位移导出。结构分析包括以下几种类型:

1. 静力分析——用于求解静力载荷作用下结构的位移和应力等。静力分析包括线性和非线性分析。而非线性分析涉及塑性、应力刚化、大应变、大变形、超弹性、接触面和蠕变等。
2. 模态分析——用于计算结构的固有频率和模态。
3. 谐波分析——用于确定结构在随时间正弦变化的载荷作用下的响应。
4. 瞬态动力分析——用于计算结构在随时间任意变化的载荷作用下的响应,并且可计算上述提到的静力分析中所有的非线性特性。
5. 谱分析——是模态分析的应用推广,用于计算由于响应谱引起的应力和应变。
6. 曲屈分析——用于计算曲屈载荷和确定曲屈模态。
7. 显式动力分析——可用于计算高度非线性动力学问题和复杂的接触问题。

有限元方法可以分析形状十分复杂的、非均质的各种实际的工程结构;可以在计算中模拟各种复杂的材料本构关系、载荷和条件;可以进行结构的动力分析;而且由于前处理和后处理技术的发展,可以进行大量方案的比较分析,并迅速用图形表示计算结果,从而有利于对工程方案进行优化。

本研究在外力作用下,氢氧化铝晶体的叠合状态与叠合形成的氢氧化铝晶粒强度的关系,利用有限元方法中结构分析的静力分析,求解在外载荷作用下氢氧化铝晶粒结构中的应力状态。

静力分析^[86,87]是计算在固定不变载荷作用下结构的响应,在计算时要得到极高精度的应力结果,必须保证影响精度的任何结构部位都有理想的单元网格。静力分析不考虑惯性和阻尼的影响,如结构在随时间变化载荷作用下的情况。静力分析可以计算固定不变的惯性载荷对结构的影响(如重力和离心力),以及可以近似为等价静力作用随时间变化的载荷作用。

其分析步骤如下:

1. 建立模型和划分网格

(1) 确定分析方案

确定分析的目标,决定模型的基本形式,选择合适的单元类型,并考虑如何建立适当的网格密度。

(2) 建立模型

(3) 建立单元属性表

(4) 设置网格划分控制以建立想要的网格密度,通过对实体模型划分网格来生成节点和单元

(5) 定义面与面的接触单元、自由度耦合及约束方程

2. 添加载荷和约束

3. 求解

4. 后处理过程

2.3.2 计算细则

2.3.2.1 创建有限元模型

图 2-6 所示为典型氢氧化铝晶粒的电镜照片,从照片上可以看出该氢氧化铝晶粒是由一系列的小六棱柱叠合而成,但这些六棱柱并非规则地叠合,而是相互交错地叠合在一起,且不同晶体间尺寸相差较大,主要呈现在大尺寸晶体叠合成的母体中有小晶体填充。

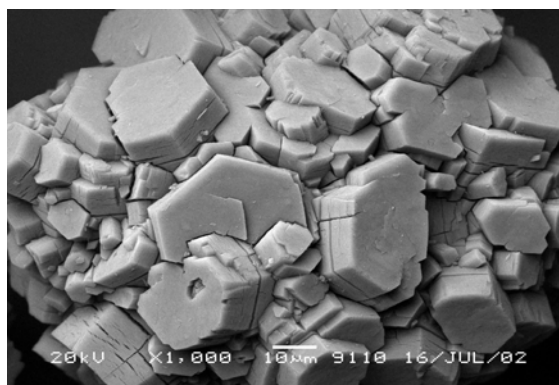


图 2-6 氢氧化铝晶体照片

为了计算的方便，将不规则的小六棱柱做如下假设：

1. 氢氧化铝晶粒的基准模型由三个小晶体构成，每个晶体为完全相同的正六棱柱形，正六棱柱底边长为 $20\mu\text{m}$ ，径向长度为 $10\mu\text{m}$ 。
2. 定义模型属性及参数时，设定为常见材料属性。

根据以上基本假设，氢氧化铝晶粒的基准模型如图 2-7 所示。

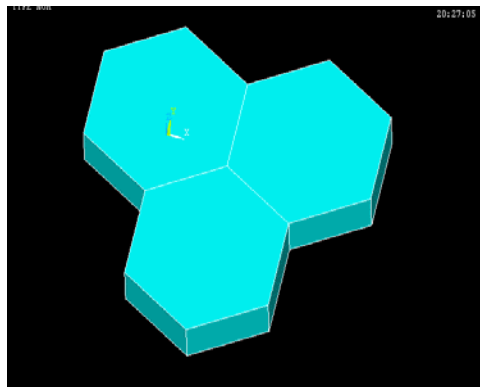


图 2-7 氢氧化铝晶粒的基准模型

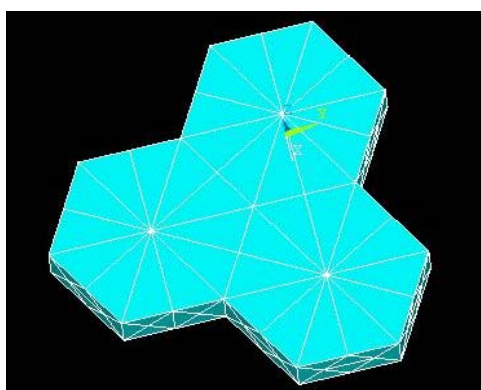


图 2-8 氢氧化铝晶粒母体的有限元模型

选择计算单元 Brick 8Node 45(Solid 45)，其力学性能 $E=30\text{e}6$ ，泊松比 $\nu=0.27$ ，使用自由网格化命令，图 2-8 为有限元模型。

2.3.2.2 分析目标的确立

模型母体底面各边的 6 个自由度全部被约束，围绕模型四周侧面施加均布静载荷，见图 2-9，对模型进行挤压实验，由此可以得到模型内部各处的应力分布，并发现最易破坏的位置。

以图 2-7 为基准模型，通过对模型母体缺口处填充粒子的位置、数目以及缺口尺寸的改变，如图 2-10 所示，计算这些因素对晶粒内部应力分布、叠合面

应力大小和最大应力值的影响，进而判断其强度变化规律。

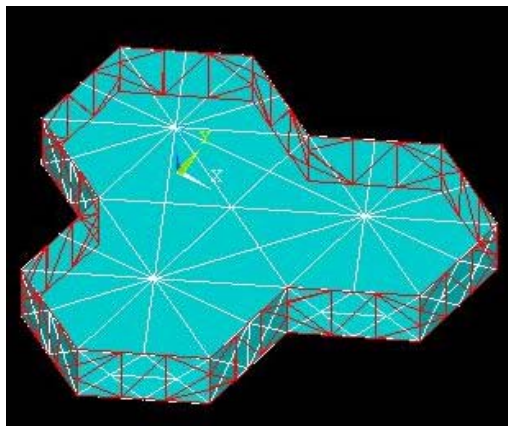


图 2-9 施加约束和载荷的有限元模型

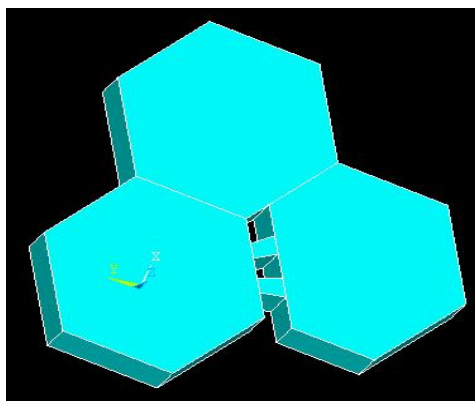


图 2-10 具有填充粒子的氢氧化铝晶粒模型

以图 2-7 为基准模型,通过改变模型中晶体间的叠合角度(如图 2-11 所示),计算以不同角度叠合的氢氧化铝晶体在叠合面的应力大小,进而研究叠合形成的氢氧化铝晶粒强度变化规律。

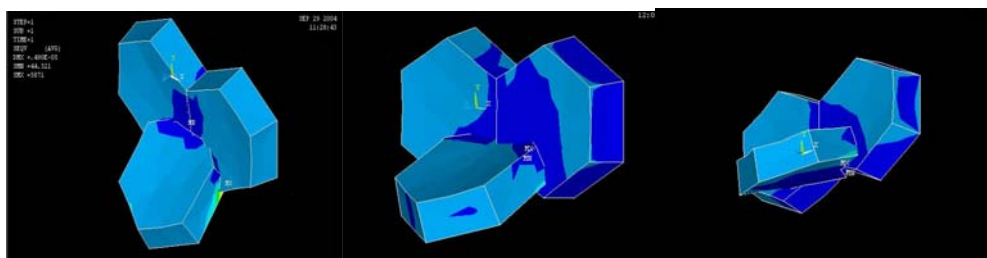
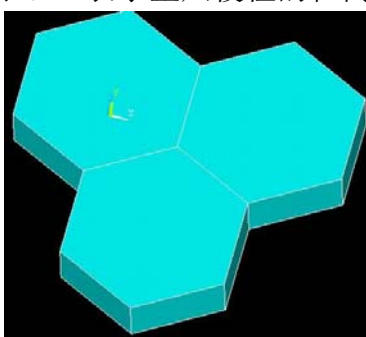
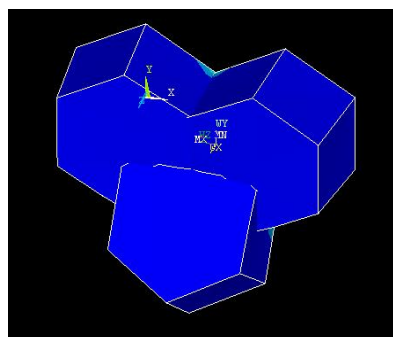


图 2-11 不同角度叠合的氢氧化铝晶体晶粒

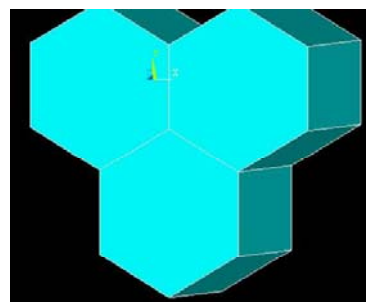
为了研究叠合氢氧化铝晶体尺寸与叠合形成的氢氧化铝晶粒强度变化之间的规律，计算应力状态分布的物理模型如图 2-12 所示。其中 a 表示正六棱柱底边长， b 表示正六棱柱的径向长度。



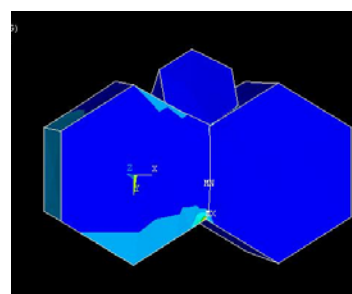
(1) 小晶体间叠合
($a=6\mu\text{m}$, $b=3\mu\text{m}$)



(2) 中等大小晶体间叠合
($a=20\mu\text{m}$, $b=20\mu\text{m}$)



(3) 大晶体间
($a=20\mu\text{m}$, $b=40\mu\text{m}$)



(4) 大晶体间镶嵌小晶体晶粒
($a_{\text{大}}=20\mu\text{m}$, $b_{\text{大}}=20\mu\text{m}$; $a_{\text{小}}=5\mu\text{m}$, $b_{\text{小}}=5\mu\text{m}$)

图 2-12 不同尺寸氢氧化铝晶体的叠合

2.3.3 计算结果与讨论

2.3.3.1 填充位置与强度的关系

具有一个填充粒子的晶粒模型，计算时所用的加载方式以及约束条件都与图 2-10 中模型母体相同（见图 2-13 (a)），填充粒子的粒径为 $2\mu\text{m}$ 。计算得到

填充位置与晶粒内部最大应力值的规律如图 2-13(b)所示。从图 2-13 可以看出晶粒整体的应力分布,最大应力发生在填充粒子处,当填充粒子的填充位置由内向外移动时,填充粒子处的最大应力值发生变化,填充位置处于整个填充空间长度的 70%时,填充粒子位置的应力值最小,即氢氧化铝晶粒的强度最好,不易受外力作用而破碎,提高氢氧化铝晶粒的强度应尽量保证在此位置有填充粒子填充。

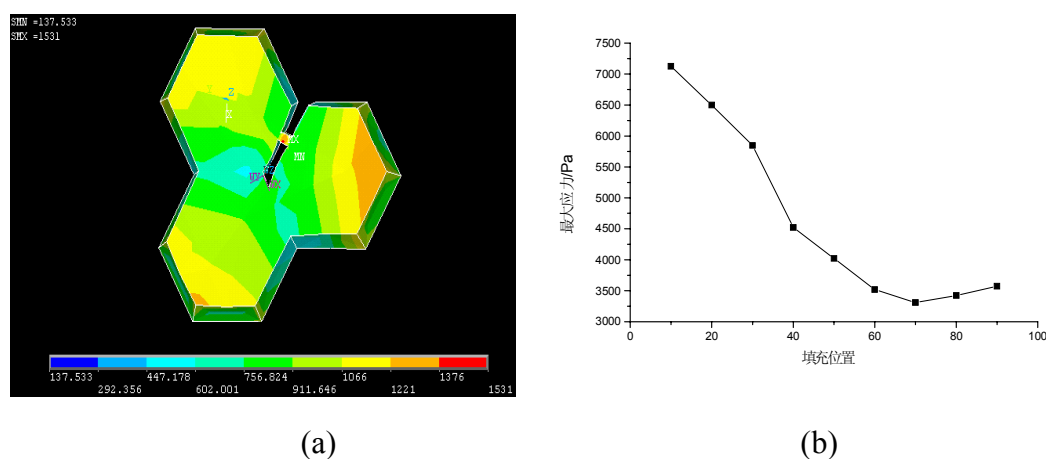


图 2-13 填充位置与叠合面最大应力的关系

2.3.3.2 填充粒子数目与强度的关系

取具有一个填充粒子的晶粒模型为二级基准模型,在不同位置填充粒子并改变新增粒子的数目,如图 2-14 所示,计算发现,在已填充粒子位置不变的情况下,新增填充粒子将提高晶粒的强度;新增的填充粒子其填充位置越靠近 A 中计算得到的最佳位置(70%处),越能改善晶粒强度。以在最佳位置(70%处)已有一个填充粒子的晶粒模型为例,改变新增粒子的位置,其与应力的关系如图 2-15 所示。

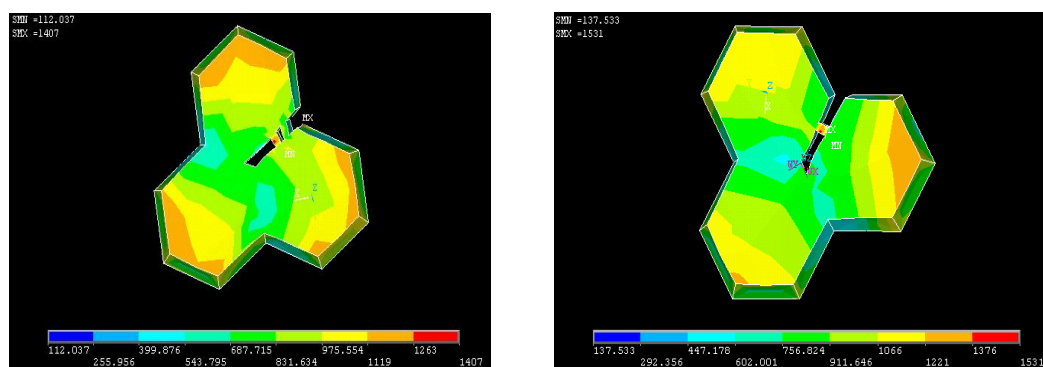


图 2-14 填充粒子数目与晶粒应力分布的关系

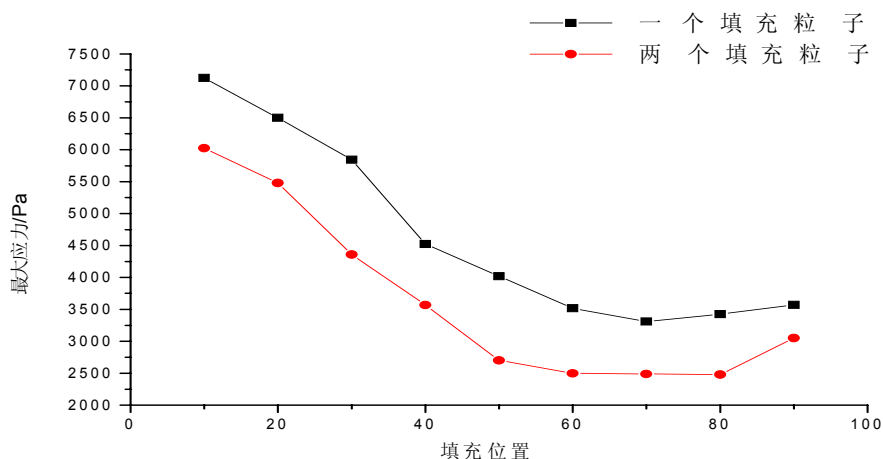


图 2-15 新增粒子填充位置与晶粒最大应力值的关系

2.3.3.3 缺口尺寸与强度的关系

对具有一个填充粒子的晶粒模型，在一定范围内（棱长的 10~25%）改变其缺口尺寸，分别进行静力分析，结果如图 2-16 所示。

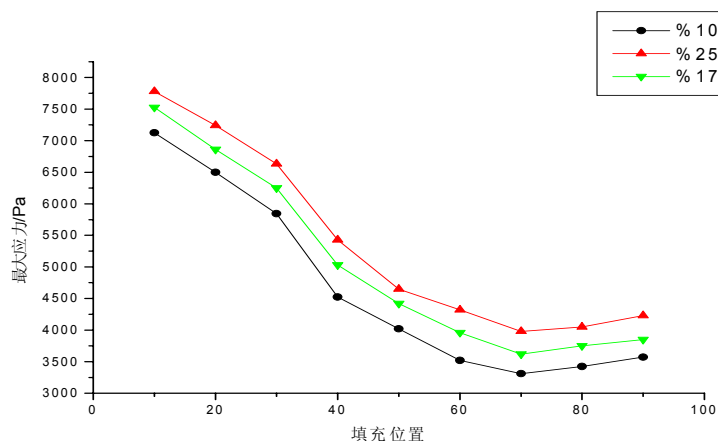


图 2-16 缺口尺寸与最大应力值的关系

由图 2-16 发现，缺口尺度在 10~25%范围内变化时，缺口越小，强度越好，缺口尺度更大的情况在实际中不常见，对其强度的讨论也失去了意义。

2.3.3.4 氢氧化铝晶体间叠合角度与氢氧化铝晶粒强度的关系

根据图 2-11 中氢氧化铝晶体以不同角度叠合的氢氧化铝晶粒的物理模型，在计算应力大小时，所用加载方式以及约束条件与前文一致，由此计算得到叠

合面上所受应力大小如图 2-17 所示。从图 2-17 可以看出，当氢氧化铝晶体间的叠合角度发生变化时，其叠合面所受应力也相应发生变化，最大应力发生在叠合角度为 60° 左右时的状态，即在这种状态下氢氧化铝晶粒的强度较差，易受外力作用而破碎，实际生产中提高氢氧化铝的强度应尽量避免形成该叠合状态。

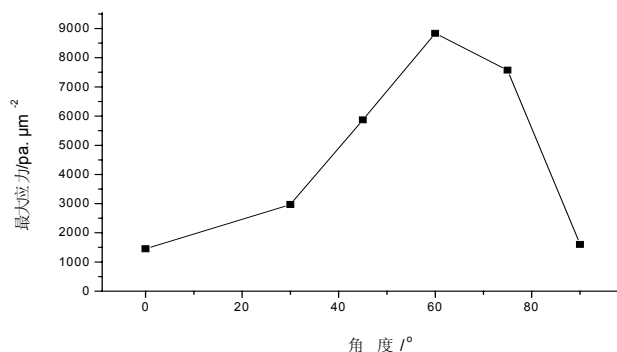


图 2-17 氢氧化铝晶体间叠合角度与叠合面所受应力的关系

2.3.3.5 叠合氢氧化铝晶体尺寸与氢氧化铝晶粒强度的关系

通过计算不同尺寸氢氧化铝晶体在不同叠合角度下氢氧化铝晶粒叠合面的受力情况，得到不同尺寸氢氧化铝晶体叠合角度与应力的关系如图 2-18 所示。

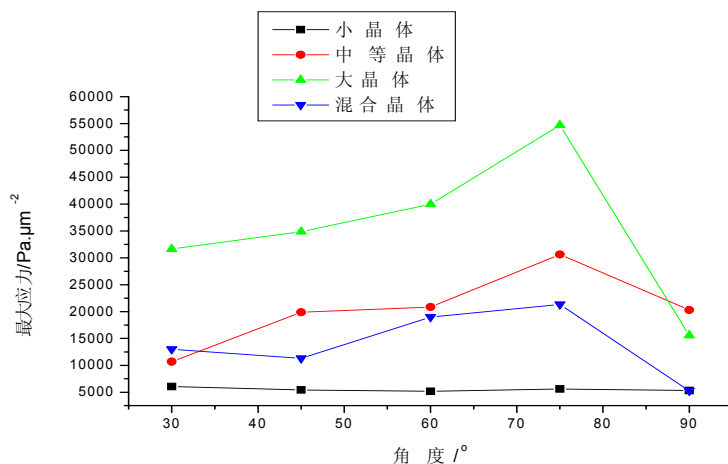


图 2-18 不同尺寸氢氧化铝晶体叠合角度与应力的关系

从图 2-18 可以看出，无论大晶体还是小晶体间叠合，应力随叠合角度变化的规律大致相同，即叠合角度小于 60° 时受应力较小，强度较好；在 $60^\circ - 80^\circ$ 左右时受应力最大，强度最差；大于 80° 时应力又减小，强度改善。同时，小

晶体叠合 ($a=6\mu\text{m}, b=3\mu\text{m}$) 形成氢氧化铝晶粒受到的应力最小, 强度最好; 大晶体间镶嵌有细小晶体的叠合方式 ($a_{\text{大}}=20\mu\text{m}, b_{\text{大}}=20\mu\text{m}; a_{\text{小}}=5\mu\text{m}, b_{\text{小}}=5\mu\text{m}$) 形成氢氧化铝晶粒的强度较好, 说明在晶体晶粒中需要有小的晶体作为填充; 中等大小晶体叠合 ($a=20\mu\text{m}, b=20\mu\text{m}$) 形成氢氧化铝晶粒强度稍差; 大晶体叠合 ($a=20\mu\text{m}, b=40\mu\text{m}$) 形成氢氧化铝晶粒受到的应力最大, 强度最差。在相同的叠合角度下, 由大晶体叠合形成氢氧化铝晶粒所受到的应力远大于小晶体叠合形成晶粒的应力, 即由小晶体叠合而成的氢氧化铝晶粒的强度远高于由大晶体叠合形成晶粒的强度。

2.4 氢氧化铝（氧化铝）显微结构与强度关系验证

为了验证上述氢氧化铝（氧化铝）显微结构与强度关系, 选取我国不同氧化铝厂家的产品进行分析对比。从实际氧化铝产品晶粒的 SEM 形貌照片分析发现, 由不同晶体叠合而成的晶粒, 其强度主要取决于: (1) 晶体间的叠合方式; (2) 参与叠合的晶体粒径分布。

图 2-19 为在大晶体叠合形成的晶粒中有小晶体填充的氧化铝产品的形貌照片, 其磨损指数为 10%, 图 2-20 为晶粒中没有小晶体填充的氧化铝产品的形貌照片, 其磨损指数为 17.7%, 因此, 小晶体的填充可以明显改善产品强度。

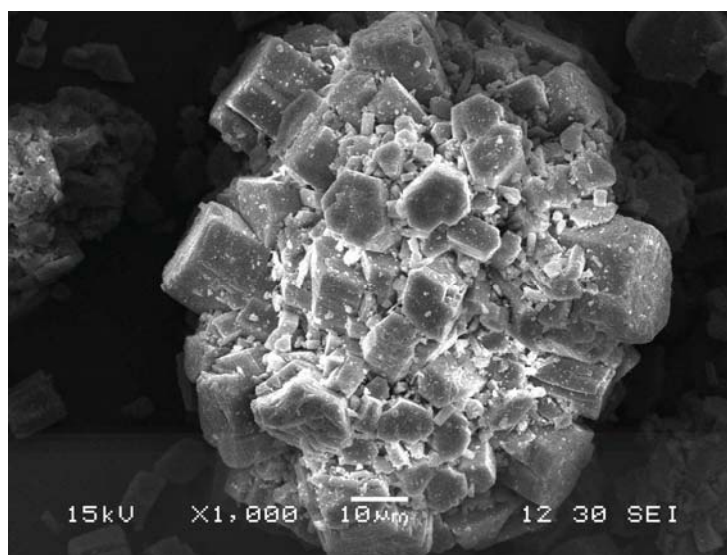


图 2-19 有小晶体填充的氧化铝产品

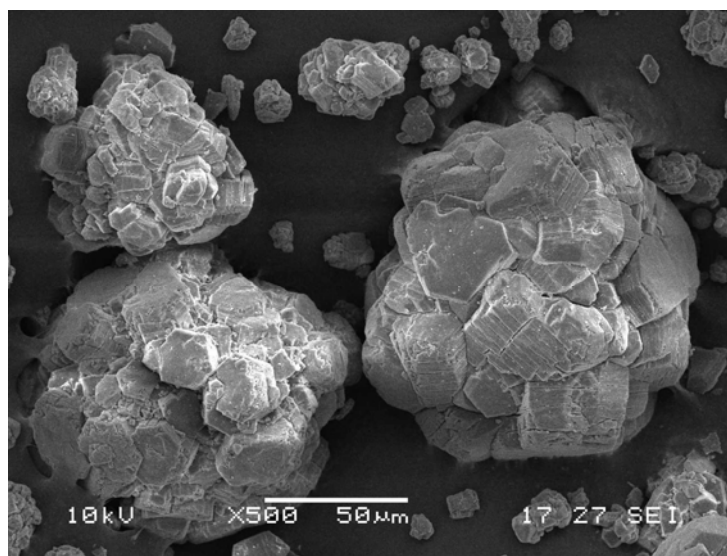


图 2-20 无小晶体填充的氧化铝产品

图 2-21 为中等尺度 ($20\mu\text{m}$) 及其中等以下尺度晶体叠合形成的氧化铝产品的形貌照片, 磨损指数为 10.0%, 图 2-22 为中等尺度 ($20\mu\text{m}$) 及其中等以上尺度晶体叠合形成的氧化铝产品的形貌照片, 磨损指数为 17.7%。可见, 叠合形成的晶粒中, 中等尺度及其中等以下的晶体相互叠合强度较好, 较多大尺度晶体参与叠合将降低强度。

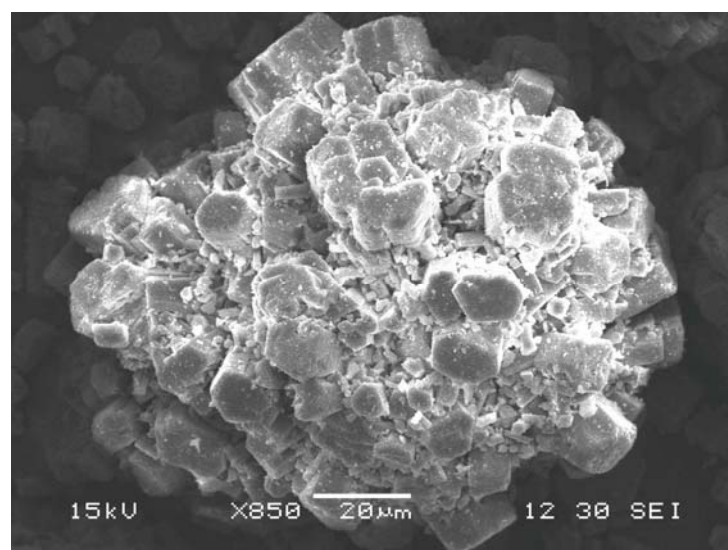


图 2-21 中等尺度及其中等以下尺度晶体叠合的氧化铝产品

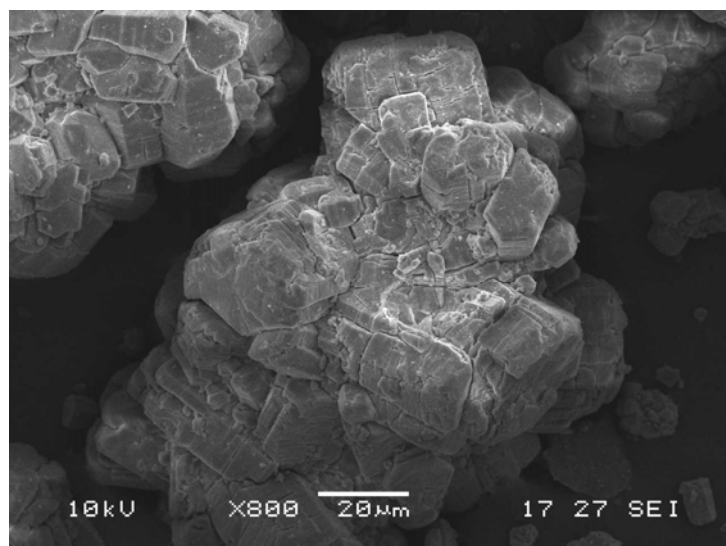


图 2-22 中等尺度及其中等以上尺度晶体叠合的氧化铝产品

图 2-23 所示的氧化铝产品中存在较多底面与底面叠合，其磨损指数为 14.8%，图 2-24 所示的氧化铝产品中晶体间叠合角度较大、侧面叠合较多，其磨损指数为 27.0%。可见，晶体之间的相互叠合的方式中，底面与底面叠合可以改善晶粒强度，而较多的侧面叠合以及叠合角度较大时将降低产品强度。

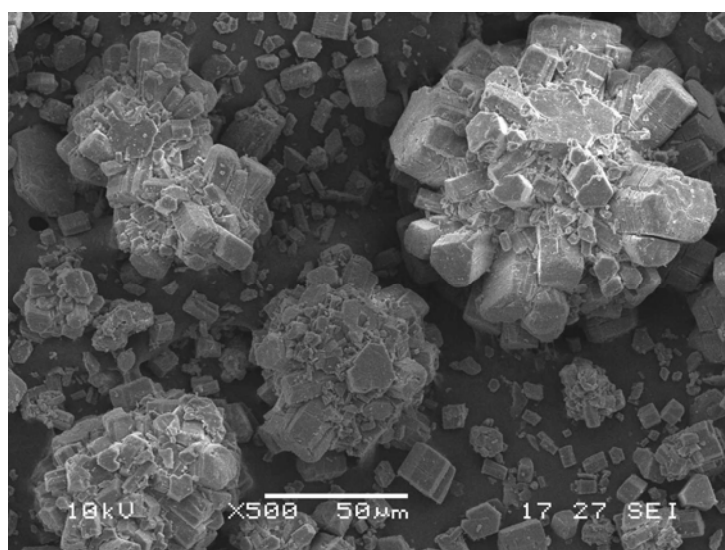


图 2-23 较多底面与底面叠合的氧化铝产品

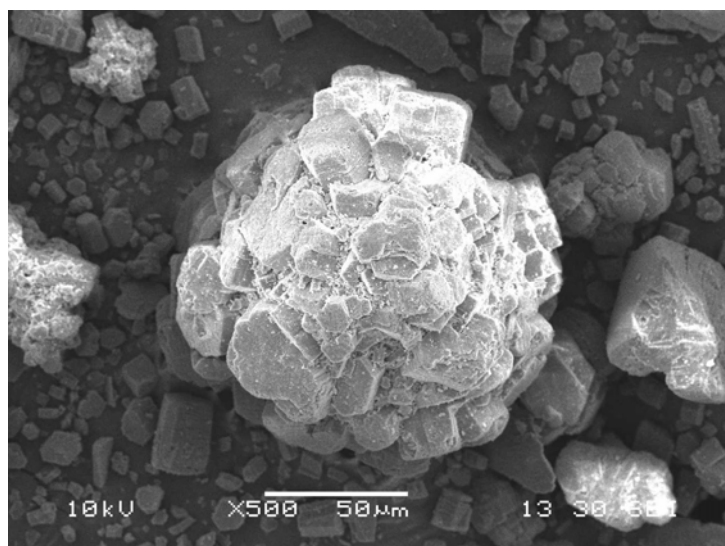


图 2-24 叠合角度较大、侧面叠合较多的氧化铝产品

2.5 本章小结

1. 通过对氢氧化铝晶体叠合方式及受力情况进行分析,建立了晶体的受力模型与叠合方式-应力状态-强度的关系:

(1) 通过对叠合面进行应力状态分析,研究了氢氧化铝晶体叠合面应力状态分布,发现氢氧化铝晶体界面破坏主要由于正应力导致,且界面上靠近受力点一侧正应力较大,因此随着载荷的增大,将首先发生破坏,该位置是决定氢氧化铝晶体强度的关键部位;

(2) 氢氧化铝晶粒强度与叠合面承受的应力状态密切相关。各种不同氢氧化铝晶体间的叠合方式中,晶体底面与底面叠合时,氢氧化铝晶粒强度较高并随两个晶体间叠合面积的增大而增大。

2. 通过对实际氢氧化铝晶粒的概括和简化,建立了有限元模型并进行了静力分析,研究发现:

(1) 在晶粒缺口处有细粒子填充时,填充位置处于整个填充空间长度的 70%处晶粒整体强度最好;在相同的缺口和填充粒子粒径的情况下,强度随填充粒子的增多而加强,且填充位置越靠近最佳位置(70%处)越能改善晶粒强度;晶粒模型的缺口尺度在 10~25%范围内变化时,缺口越小,强度越好。

(2) 无论是大晶体还是小晶体的叠合,当氢氧化铝晶体间叠合角度在 $60^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 时,氢氧化铝晶粒所受应力最大,强度最差;叠合的氢氧化铝晶体尺寸较小($\sim 5\mu\text{m}$)时,氢氧化铝晶粒所受应力较小,强度较好;叠合的氢氧化铝晶体尺寸较

大($20\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$)时, 叠合晶体尺寸越大, 氢氧化铝晶粒所受应力越大, 强度越差; 大晶体间镶嵌有细小晶体的叠合方式形成氢氧化铝晶粒的强度较好, 说明在晶体晶粒中需要有小的晶体作为填充。

上述氢氧化铝晶粒强度的影响因素及其变化规律得到实际验证, 将有助于继续深入研究更为复杂结构的晶体晶粒模型的强度从而指导工业生产。

第三章 铝酸钠溶液种分过程附聚与氧化铝强度关系

3.1 前言

在氧化铝生产体系中, 砂状氧化铝的生产与铝酸钠溶液分解密切相关。铝酸钠溶液种分过程中, 成核和附聚过程是影响氢氧化铝产品质量的主要因素之一^[44]。大量研究结果表明, 种分过程中晶体长大的速率很慢, 仅靠晶体径向生长难以得到高强度砂状氧化铝。附聚不但能在短期内获得粗颗粒砂状氢氧化铝晶体, 且对砂状氧化铝产品的强度也有很大影响^[88], 因为附聚晶体的结构复杂, 容易分散砂状氧化铝晶粒在生产过程中所受的应力^[89]。

一水硬铝石拜耳法种分生产砂状氢氧化铝(氧化铝)的基本过程有二次成核、小晶粒附聚长大、晶粒径向长大和大晶粒磨蚀等。一段法影响生产的关键过程为二次成核和晶粒径向长大, 基本不考虑小晶粒附聚长大过程; 二段法影响生产的关键过程为二次成核和小晶粒附聚长大, 特别注重小晶粒附聚长大过程。

对于种分基本过程的研究, 二次成核过程的动力学研究比较详细和深入; 晶粒径向长大的基础研究结果也比较清楚; 但对附聚过程的研究则不系统, 特别是有关附聚与氧化铝产品强度关系的研究^[90~96]。本研究为建立最佳二段法工艺的需要, 对小晶粒附聚过程及其与氧化铝产品强度关系进行深入的研究。

3.2 实验

3.2.1 实验条件的选择

根据一般公认的观点, 小晶粒附聚过程最容易发生的条件是温度较高, α_K 较低, 晶种系数不大和搅拌速度也不太快。因此, 选择比较接近于实际工业生产中所用的条件: 温度 70-78℃; α_K 1.36 -1.63; 苛性碱浓度 120-163g/L; 晶种系数 0.25; 搅拌速度 100r/min。

3.2.2 实验试剂与设备

铝酸钠溶液为人工配制, 所用氢氧化钠为分析纯, 氢氧化铝为中铝股份郑州研究院氧化铝试验厂的产品; 溶液的化学成分分析采用冶金工业标准 YB-817-75。晶种系该厂提供的细晶种再经过 325 目筛孔筛分, 取其筛下物制

得。种分槽采用中铝股分郑州研究院制造的 ACD -II 型智能控制分解槽；粒度分布测试仪采用 Mastersizer 2000 型粒度测试仪；采用日本 JEOL JSM—5600LV 型扫描电镜分析产品显微结构。

3.2.3 实验操作

先将一定量的配制好的铝酸钠溶液装入种分槽，调节与控制种分槽的温度为一定值，然后加入一定量的晶种进行种分，再定时（0.5h ; 1h ; 2.5h ; 3.5h ; 4.5h ; 6.5h ; 7.5h ; 9h ; 11h ; 13h ; 16h）分别取样；对种分槽中料浆的 α_K 、氢氧化钠浓度、晶粒的粒度分布等进行分析和测定，以求得种分体系在不同时刻下的 α_K 、氢氧化钠浓度、晶粒的粒度分布等实验数据，对少部分样品进行了扫描电镜显微结构分析。

由于每次取样都足够多，因此可以认定（或假定）样品的晶粒总数满足统计学上的要求，即各次的晶粒总数 N_T 都相等，各次的粒度分布曲线彼此之间可定量比较。这一认定对以后进行实验数据的定量分析具有特别重要的意义。

3.3 实验结果的讨论

3.3.1 实验结果

实验得到不同种分条件下不同粒径晶粒的粒度分布（体积分数）随时间变化情况，结果列于表 3-1 至表 3-16 中。

3.3.2 实验数据的模糊模式识别分析

模糊模式识别分析是对每次实验的每一个测试数据都要进行晶粒的粒度分布是“增大？”或“减小？”的判别。根据晶粒的粒度分布随时间的变化情况，当时间由 t_1 变至 t_2 ，某粒径晶粒的粒度分布数据增大时，在粒度分布数据后画记“↑”；某粒径晶粒的粒度分布数据减小时，在粒度分布数据后画记“↓”。

表 3-1 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h	11h	13h	16h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4.365	0.33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.012	0.41	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.754	0.45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6.607	0.42	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7.586	0.31	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8.71	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17.378	1.03	0.02 ↓	0.02-	0-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19.953	2.51	0.35 ↓	0.33 ↓	0.08 ↓	0.06 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0
22.909	4.67	1.79 ↓	1.65 ↓	0.81 ↓	0.7 ↓	0.17 ↓	0.06 ↓	0.01 ↓	0	0	0	0	0
26.303	7.35	4.52 ↓	4.21 ↓	2.65 ↓	2.22 ↓	1.15 ↓	0.41 ↓	0.2 ↓	0.17 ↓	0.09 ↓	0.03 ↓	0.03-	0.02 ↓
30.2	10.1	8.47 ↓	7.99 ↓	5.78 ↓	4.68 ↓	2.95 ↓	1.82 ↓	1.25 ↓	1.13 ↓	0.96 ↓	0.55 ↓	0.55-	0.21 ↓
34.674	12.36	12.76 ↑	12.22 ↓	9.83 ↓	7.85 ↓	5.64 ↓	4.01 ↓	3.1 ↓	2.89 ↓	2.61 ↓	1.92 ↓	1.88 ↓	1.28 ↓
39.811	13.58	16.01 ↑	15.61 ↓	13.74 ↓	11.12 ↓	8.82 ↓	7.01 ↓	5.83 ↓	5.53 ↓	5.18 ↓	4.2 ↓	4.11 ↓	3.13 ↓
45.709	13.41	17 ↑	16.9 ↓	16.25 ↓	13.7 ↓	11.86 ↓	10.26 ↓	9.01 ↓	8.68 ↓	8.32 ↓	7.22 ↓	7.07 ↓	5.87 ↓
52.481	11.86	15.31 ↑	15.56 ↑	16.41 ↑	14.87 ↓	14 ↓	13.02 ↓	12.02 ↓	11.72 ↓	11.45 ↓	10.46 ↓	10.28 ↓	9.09 ↓
60.256	9.3	11.61 ↑	12.1 ↑	14.14 ↑	14.27 ↑	14.64 ↑	14.57 ↓	14.08 ↓	13.9 ↓	13.78 ↓	13.17 ↓	13 ↓	12.11 ↓
69.183	6.31	7.25 ↑	7.79 ↑	10.3 ↑	12.09 ↑	13.61 ↑	14.46 ↑	14.63 ↑	14.64 ↑	14.71 ↑	14.65 ↓	14.54 ↓	14.19 ↓
79.433	3.61	3.56 ↓	3.98 ↑	6.21 ↑	8.98 ↑	11.21 ↑	12.74 ↑	13.52 ↑	13.71 ↑	13.95 ↑	14.46 ↑	14.45 ↓	14.74 ↑
91.201	1.23	1.24 ↑	1.48 ↑	2.95 ↑	5.65 ↑	8.06 ↑	9.86 ↑	11.02 ↑	11.35 ↑	11.7 ↑	12.63 ↑	12.71 ↑	13.56 ↑
104.713	0.07	0.12 ↑	0.15 ↑	0.82 ↑	3 ↑	4.94 ↑	6.59 ↑	7.85 ↑	8.23 ↑	8.59 ↑	9.69 ↑	9.83 ↑	10.99 ↑
120.226	0	0	0	0.02 ↑	0.74 ↑	2.45 ↑	3.65 ↑	4.67 ↑	5.03 ↑	5.32 ↑	6.32 ↑	6.5 ↑	7.69 ↑
138.038	0	0	0	0	0.06 ↑	0.49 ↑	1.4 ↑	2.28 ↑	2.48 ↑	2.7 ↑	3.49 ↑	3.59 ↑	4.51 ↑
158.489	0	0	0	0	0	0	0.13 ↑	0.54 ↑	0.54 ↑	0.64 ↑	1.11 ↑	1.35 ↑	2.08 ↑
181.97	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11 ↑	0.1 ↓	0.53 ↑
苛性比		1.54	1.55	1.59	1.67	1.67	1.75	1.77	1.76	1.8	1.86	1.9	1.96

实验条件: 附聚温度 78 °C 苛性碱浓度 142g/L 苛性比 1.53 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

表 3-2 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h	11h	13h	16h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.1 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.24 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4.365	0.33	0.42 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.012	0.41	0.56 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.754	0.45	0.65 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6.607	0.42	0.64 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7.586	0.31	0.52 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8.71	0.15	0.3 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0.05 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0.02 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17.378	1.03	0.28 ↓	0.08 ↓	0.01 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19.953	2.51	1.2 ↓	0.58 ↓	0.59 ↑	0.09 ↓	0.2 ↑	0.08 ↓	0.09 ↑	0.09 ↓	0.2 ↑	0.1 ↓	0	0
22.909	4.67	3.01 ↓	2.18 ↓	2.36 ↑	0.77 ↓	1.29 ↑	0.78 ↓	0.71 ↓	0.77 ↑	1.23 ↑	0.75 ↓	0.05 ↓	0.09 ↑
26.303	7.35	6.21 ↓	4.61 ↓	4.55 ↓	2.35 ↓	2.97 ↑	2.24 ↓	2.03 ↓	2.25 ↑	2.73 ↑	2.21 ↓	0.57 ↓	0.86 ↑
30.2	10.1	9.51 ↓	7.8 ↓	7.24 ↓	5.04 ↓	5.1 ↑	4.38 ↓	4.12 ↑	4.49 ↑	4.67 ↑	4.72 ↑	1.87 ↓	2.3 ↑
34.674	12.36	13.37 ↑	11.11 ↓	9.95 ↓	8.58 ↓	7.47 ↓	7.01 ↓	6.87 ↓	7.27 ↑	6.91 ↓	8.05 ↑	4.24 ↓	4.43 ↑
39.811	13.58	15.37 ↑	13.7 ↓	12.17 ↓	12.2 ↑	9.72 ↓	9.72 ↓	9.83 ↑	10.07 ↑	9.19 ↓	11.56 ↑	7.53 ↓	7.01 ↓
45.709	13.41	15.37 ↑	14.83 ↓	13.44 ↓	14.83 ↑	11.47 ↓	11.97 ↑	12.36 ↑	12.32 ↑	11.15 ↓	14.25 ↑	11.13 ↓	9.66 ↓
52.481	11.86	13.13 ↑	14.16 ↑	13.45 ↓	15.59 ↑	12.39 ↓	13.26 ↑	13.81 ↑	13.48 ↓	12.42 ↓	15.25 ↑	14.03 ↓	11.86 ↓
60.256	9.3	9.6 ↑	11.93 ↑	12.21 ↑	14.24 ↑	12.3 ↓	13.28 ↑	13.79 ↑	13.3 ↓	12.76 ↓	14.25 ↑	15.31 ↑	13.14 ↓
69.183	6.31	5.54 ↓	8.81 ↑	9.99 ↑	11.28 ↑	11.23 ↓	12.03 ↑	12.32 ↑	11.82 ↓	12.07 ↑	11.65 ↓	14.56 ↑	13.21 ↓
79.433	3.61	2.85 ↓	5.65 ↑	7.26 ↑	7.72 ↑	9.4 ↑	9.83 ↑	9.86 ↑	9.45 ↓	10.43 ↑	8.28 ↓	12.12 ↑	12.04 ↓
91.201	1.23	0.91 ↓	3.02 ↑	4.45 ↑	4.46 ↑	7.15 ↑	7.18 ↑	6.99 ↓	6.73 ↓	8.06 ↑	5.08 ↓	8.78 ↑	9.92 ↑
104.713	0.07	0.16 ↑	1.28 ↑	2.05 ↑	2.08 ↑	4.88 ↑	4.61 ↓	4.29 ↓	4.22 ↓	5.34 ↑	2.58 ↓	5.5 ↑	7.31 ↑
120.226	0	0.01 ↑	0.25 ↑	0.28 ↑	0.68 ↑	2.85 ↑	2.47 ↓	2.2 ↓	2.25 ↑	2.48 ↑	1.03 ↓	2.86 ↑	4.68 ↑
138.038	0	0	0.01 ↑	0	0.08 ↑	1.31 ↑	1	0.65 ↓	0.99 ↑	0.36 ↑	0.22 ↓	1.18 ↑	2.49 ↑
158.489	0	0	0	0	0	0.26 ↑	0.17	0.1 ↓	0.34 ↑	0	0.01 ↑	0.27 ↑	0.89 ↑
181.97	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1 ↑	0	0	0.02 ↑	0.09 ↑
208.93	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04 ↑	0	0	0	0
239.883	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04 ↑	0	0	0	0
苛性比		1.39	1.45	1.57	1.6	1.68	1.69	1.71	1.71	1.76	1.82	1.88	1.91

实验条件: 附聚温度 76℃ 苛性碱浓度 140g/L 苛性比 1.36 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

表 3-3 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4.365	0.33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.012	0.41	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.754	0.45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6.607	0.42	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7.586	0.31	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8.71	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0.11 ↓	0	0.01 ↑	0.01-	0.02 ↑	0.03 ↑	0	0	0	0
17.378	1.03	0.72 ↓	0.25 ↓	0.34 ↑	0.31 ↓	0.35 ↑	0.35-	0.22 ↓	0.13 ↓	0.09 ↓	0.01 ↓
19.953	2.51	2.32 ↓	1.41 ↓	1.53 ↑	1.41 ↓	1.51 ↑	1.47 ↓	1.21 ↓	0.88 ↓	0.58 ↓	0.27 ↓
22.909	4.67	4.52 ↓	3.5 ↓	3.62 ↑	3.39 ↓	3.54 ↑	3.4 ↓	3 ↓	2.44 ↓	2.09 ↓	1.35 ↓
26.303	7.35	7.34 ↓	6.58 ↓	6.65 ↑	6.32 ↓	6.49 ↑	6.26 ↓	5.7 ↓ 2	4.93 ↓	4.42 ↓	3.26 ↓
30.2	10.1	10.23 ↑	10.1 ↓	10.1-	9.73 ↓	9.88 ↑	9.58 ↓	8.97 ↓	8.07 ↓	7.55 ↓	6.04 ↓
34.674	12.36	12.65 ↑	13.27 ↑	13.23 ↓	12.9 ↓	13 ↑	12.68 ↓	12.14 ↓	11.33 ↓	10.88 ↓	9.3 ↓
39.811	13.58	13.98 ↑	15.18 ↑	15.12 ↓	14.93 ↓	14.94 ↑	14.71 ↓	14.37 ↓	13.86 ↓	13.62 ↓	12.33 ↓
45.709	13.41	13.89 ↑	15.22 ↑	15.16 ↓	15.16-	15.1 ↓	15.02 ↓	15 ↓	14.95 ↓	14.97 ↑	14.34 ↓
52.481	11.86	12.36 ↑	13.34 ↑	13.3 ↓	13.48 ↑	13.37 ↓	13.47 ↑	13.79 ↑	14.24 ↑	14.52 ↑	14.74 ↑
60.256	9.3	9.77 ↑	10.13 ↑	10.1 ↓	10.39 ↑	10.28 ↓	10.51 ↑	11.09 ↑	11.92 ↑	12.38 ↑	13.41 ↑
69.183	6.31	6.7 ↑	6.5 ↓	6.46 ↓	6.8 ↑	6.69 ↓	6.99 ↑	7.69 ↑	8.67 ↑	9.18 ↑	10.72 ↑
79.433	3.61	3.89 ↑	3.41 ↓	3.36 ↓	3.6 ↑	3.57 ↓	3.79 ↑	4.42 ↑	5.33 ↑	5.81 ↑	7.46 ↑
91.201	1.23	1.42 ↑	1.05 ↓	0.99 ↓	1.41 ↑	1.17 ↓	1.56 ↑	2.08 ↑	2.69 ↑	3 ↑	4.32 ↑
104.713	0.07	0.1 ↑	0.05 ↓	0.04 ↓	0.15 ↑	0.07 ↓	0.17 ↑	0.29 ↑	0.54 ↑	0.9 ↑	2.1 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02 ↑	0.02-	0.35 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
苛性比		1.64		1.63		1.7	1.69		1.74		1.76

实验条件: 附聚温度 76℃ 苛性碱浓度 142.5g/L 苛性比 1.63 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

表 3-4 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.07 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.17 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4.365	0.33	0.31 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.012	0.41	0.4 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.754	0.45	0.45-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6.607	0.42	0.42-	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7.586	0.31	0.3 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8.71	0.15	0.12 ↓	0	0	0		0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0.01 ↓	0.11 ↑	0.05 ↓	0.02 ↓	0	0	0	0	0	0
17.378	1.03	0.38 ↓	0.83 ↑	0.42 ↓	0.32 ↓	0.16 ↓	0.01 ↓	0	0	0	0
19.953	2.51	1.48 ↓	2.3 ↑	1.62 ↓	1.37 ↓	1.04 ↓	0.36 ↓	0.05 ↓	0	0	0
22.909	4.67	3.48 ↓	4.5 ↑	3.63 ↓	3.22 ↓	2.62 ↓	1.59 ↓	0.58 ↓	0.19 ↓	0.13 ↓	0.03 ↓
26.303	7.35	6.39 ↓	7.27 ↑	6.55 ↓	5.97 ↓	4.9 ↓	3.44 ↓	1.91 ↓	1.15 ↓	1.05 ↓	0.51 ↓
30.2	10.1	9.75 ↓	10.14 ↑	9.88 ↓	9.21 ↓	7.6 ↓	5.93 ↓	4.13 ↓	2.93 ↓	2.78 ↓	1.82 ↓
34.674	12.36	12.82 ↑	12.56 ↓	12.94 ↑	12.32 ↓	10.32 ↓	8.71 ↓	7.12 ↓	5.61 ↓	5.44 ↓	4.03 ↓
39.811	13.58	14.71 ↑	13.93 ↓	14.85 ↑	14.44 ↓	12.49 ↓	11.27 ↓	10.35 ↓	8.8 ↓	8.64 ↓	6.98 ↓
45.709	13.41	14.81 ↑	13.88 ↓	15 ↑	14.93 ↓	13.6 ↓	13.07 ↓	13.08 ↓	11.87 ↓	11.77 ↓	10.2 ↓
52.481	11.86	13.05 ↑	12.38 ↓	13.3 ↑	13.61 ↑	13.37 ↓	13.68 ↑	14.57 ↑	14.04 ↓	14.01 ↓	12.93 ↓
60.256	9.3	9.96 ↑	9.82 ↓	10.24 ↑	10.85 ↑	11.86 ↑	12.95 ↑	14.38 ↑	14.7 ↑	14.75 ↑	14.46 ↓
69.183	6.31	6.42 ↑	6.76 ↑	6.69 ↑	7.42 ↑	9.42 ↑	11.04 ↑	12.56 ↑	13.66 ↑	13.77 ↑	14.36 ↑
79.433	3.61	3.38 ↓	3.94 ↑	3.58 ↑	4.19 ↑	6.59 ↑	8.42 ↑	9.66 ↑	11.22 ↑	11.36 ↑	12.66 ↑
91.201	1.23	1.04 ↓	1.47 ↑	1.18 ↓	1.88 ↑	3.99 ↑	5.57 ↑	6.4 ↑	8.04 ↑	8.19 ↑	9.83 ↑
104.713	0.07	0.05 ↓	0.11 ↑	0.07 ↓	0.23 ↑	1.81 ↑	3.19 ↑	3.6 ↑	4.91 ↑	5.04 ↑	6.62 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0.23 ↑	0.76 ↑	1.44 ↑	2.41 ↑	2.54 ↑	3.76 ↑
138.038	0	0	0	0	0		0.02 ↑	0.17 ↑	0.47 ↑	0.53 ↑	1.58 ↑
158.489	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22 ↑
苛性比			1.53		1.59	1.66		1.7		1.81	1.84

实验条件: 附聚温度 76℃ 苛性碱浓度 140g/L 苛性比 1.54 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

表 3-5 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.07 ↓	0.05 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.17 ↓	0.14 ↓	0.1 ↓	0	0	0	0	0	0	0
4.365	0.33	0.29 ↓	0.26 ↓	0.22 ↓	0	0	0	0	0	0	0
5.012	0.41	0.38 ↓	0.34 ↓	0.32 ↓	0	0	0	0	0	0	0
5.754	0.45	0.42 ↓	0.39 ↓	0.37 ↓	0	0	0	0	0	0	0
6.607	0.42	0.4 ↓	0.37 ↓	0.37 ↑	0	0	0	0	0	0	0
7.586	0.31	0.3 ↓	0.28 ↓	0.29 ↑	0	0	0	0	0	0	0
8.71	0.15	0.14 ↓	0.13 ↓	0.15 ↑	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0.07 ↓	0.1 ↑	0.01 ↓	0	0	0	0	0	0	0
17.378	1.03	0.53 ↓	0.62 ↑	0.36 ↓	0	0	0	0	0	0	0
19.953	2.51	1.69 ↓	1.74 ↑	1.29 ↓	0.19 ↓	0.07 ↓	0	0	0	0	0
22.909	4.67	3.7 ↓	3.52 ↓	2.86 ↓	1.15 ↓	0.45 ↓	0.15 ↓	0.15-	0.05 ↓	0.01 ↓	0
26.303	7.35	6.55 ↓	5.92 ↓	5.09 ↓	2.69 ↓	1.74 ↓	1.15 ↓	1.12 ↓	0.37 ↓	0.21 ↓	0.15 ↓
30.2	10.1	9.79 ↓	8.61 ↓	7.73 ↓	4.91 ↓	3.52 ↓	2.72 ↓	2.68 ↓	1.6 ↓	1.21 ↓	1.05 ↓
34.674	12.36	12.73 ↑	11.15 ↓	10.38 ↓	7.54 ↓	5.94 ↓	5 ↓	4.93 ↓	3.58 ↓	3 ↓	2.75 ↓
39.811	13.58	14.51 ↑	12.96 ↓	12.46 ↓	10.17 ↓	8.59 ↓	7.66 ↓	7.58 ↓	6.39 ↓	5.66 ↓	5.33 ↓
45.709	13.41	14.57 ↑	13.58 ↓	13.5 ↓	12.28 ↓	11.03 ↓	10.3 ↓	10.22 ↓	9.57 ↓	8.83 ↓	8.5 ↓
52.481	11.86	12.85 ↑	12.8 ↓	13.19 ↑	13.41 ↑	12.77 ↓	12.4 ↓	12.33 ↓	12.46 ↑	11.88 ↓	11.62 ↓
60.256	9.3	9.85 ↑	10.79 ↑	11.58 ↑	13.26 ↑	13.4 ↑	13.48 ↑	13.44 ↓	14.31 ↓	14.03 ↓	13.93 ↓
69.183	6.31	6.4 ↑	8.02 ↑	9.06 ↑	11.87 ↑	12.78 ↑	13.29 ↑	13.29-	14.59 ↑	14.7 ↑	14.78 ↑
79.433	3.61	3.41 ↓	5.06 ↑	6.19 ↑	9.58 ↑	11.05 ↑	11.87 ↑	11.91 ↑	13.2 ↑	13.67 ↑	13.91 ↑
91.201	1.23	1.12 ↓	2.77 ↑	3.52 ↑	6.82 ↑	8.57 ↑	9.52 ↑	9.59 ↑	10.52 ↑	11.2 ↑	11.54 ↑
104.713	0.07	0.07-	0.4 ↓	0.96 ↑	4.21 ↑	5.83 ↑	6.75 ↑	6.83 ↑	7.26 ↑	7.98 ↑	8.35 ↑
120.226	0	0	0	0	1.74 ↑	3.43 ↑	4.07 ↑	4.16 ↑	4.19 ↑	4.84 ↑	5.03 ↑
138.038	0	0	0	0	0.18 ↑	0.82 ↑	1.58 ↑	1.68 ↑	1.71 ↑	2.33 ↑	2.47 ↑
158.489	0	0	0	0	0	0	0.06 ↑	0.11 ↑	0.19 ↑	0.45 ↑	0.58 ↑
苛性比			1.47		1.6	1.67		1.76		1.89	1.96

实验条件: 附聚温度 76℃ 苛性碱浓度 140g/L 苛性比 1.45 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

表 3-6 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.06 ↓	0.04 ↓	0.06 ↑	0	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.15 ↓	0.12 ↓	0.15 ↑	0	0.08 ↑	0.07 ↓	0	0	0	0
4.365	0.33	0.29 ↓	0.25 ↓	0.3 ↑	0	0.19 ↑	0.17 ↓	0	0	0	0
5.012	0.41	0.4 ↓	0.36 ↓	0.44 ↑	0	0.32 ↑	0.3 ↓	0	0	0	0
5.754	0.45	0.48 ↑	0.44 ↓	0.56 ↑	0	0.4 ↑	0.38 ↓	0	0	0	0
6.607	0.42	0.49 ↑	0.46 ↓	0.62 ↑	0	0.44 ↑	0.42 ↓	0	0	0	0
7.586	0.31	0.43 ↑	0.4 ↓	0.59 ↑	0	0.4 ↑	0.39 ↓	0	0	0	0
8.71	0.15	0.28 ↑	0.22 ↓	0.48 ↑	0	0.28 ↑	0.26 ↓	0	0	0	0
10	0	0.09 ↑	0	0.34 ↑	0	0.12 ↑	0.08 ↓	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0.25 ↑	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0	0.33 ↑	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0.09 ↓	0.04 ↓	0.74 ↑	0.06 ↓	0.06-	0	0	0	0	0
17.378	1.03	0.54 ↓	0.43 ↓	1.6 ↑	0.52 ↓	0.43 ↓	0.21 ↓	0.26 ↑	0.12 ↓	0.01 ↓	0
19.953	2.51	1.65 ↓	1.48 ↓	2.98 ↑	1.86 ↓	1.39 ↓	0.98 ↓	1.32 ↑	0.91 ↓	0.37 ↓	0.09 ↓
22.909	4.67	3.6 ↓	3.39 ↓	4.82 ↑	3.86 ↓	3.17 ↓	2.55 ↓	3.02 ↑	2.47 ↓	1.66 ↓	0.77 ↓
26.303	7.35	6.38 ↓	6.18 ↓	6.98 ↑	6.57 ↓	5.81 ↓	5.03 ↓	5.47 ↑	4.78 ↓	3.59 ↓	2.47 ↓
30.2	10.1	9.55 ↓	9.44 ↓	9.13 ↓	9.51 ↑	8.97 ↓	8.17 ↓	8.29 ↑	7.59 ↓	6.2 ↓	5.41 ↓
34.674	12.36	12.46 ↑	12.48 ↑	10.91 ↓	12.15 ↑	12.03 ↓	11.39 ↓	11.04 ↓	10.45 ↓	9.1 ↓	9.32 ↑
39.811	13.58	14.27 ↑	14.43 ↑	11.97 ↓	13.83 ↑	14.15 ↑	13.85 ↓	13.09 ↓	12.75 ↓	11.74 ↓	13.27 ↑
45.709	13.41	14.41 ↑	14.68 ↑	12.05 ↓	14.11 ↑	14.66 ↑	14.81 ↑	13.95 ↓	13.94 ↓	13.52 ↓	16 ↑
52.481	11.86	12.8 ↑	13.09 ↑	11.1 ↓	12.88 ↑	13.35 ↑	13.93 ↑	13.38 ↓	13.7 ↑	13.98 ↑	16.49 ↑
60.256	9.3	9.9 ↑	10.15 ↑	9.3 ↓	10.45 ↑	10.6 ↑	11.46 ↑	11.5 ↑	12.08 ↑	12.98 ↑	14.5 ↑
69.183	6.31	6.54 ↑	6.7 ↑	6.97 ↑	7.41 ↑	7.19 ↓	8.13 ↑	8.77 ↑	9.46 ↑	10.75 ↑	10.79 ↑
79.433	3.61	3.53 ↓	3.6 ↑	4.49 ↑	4.4 ↓	4 ↓	4.83 ↑	5.81 ↑	6.47 ↑	7.85 ↑	6.65 ↓
91.201	1.23	1.46 ↑	1.46 ↑	2.48 ↑	2.11 ↓	1.74 ↓	2.28 ↑	3.2 ↑	3.76 ↑	4.89 ↑	3.23 ↓
104.713	0.07	0.16 ↑	0.16 ↑	0.36 ↑	0.27 ↓	0.21 ↓	0.29 ↑	0.89 ↑	1.42 ↑	2.47 ↑	0.97 ↓
120.226	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11 ↑	0.81 ↑	0.05 ↓
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.07 ↑	0
苛性比			1.53		1.55	1.6		1.65		1.71	1.76

实验条件: 附聚温度 75℃ 苛性碱浓度 153.1g/L 苛性比 1.52 种子比 0.25 搅拌速度 150r/min

表 3-7 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.08 ↓	0.06 ↓	0.06	0	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.18 ↓	0.16 ↓	0.14 ↓	0.1 ↓	0	0.08 ↑	0	0	0	0
4.365	0.33	0.31 ↓	0.28 ↓	0.25 ↓	0.23 ↓	0	0.18 ↑	0	0	0	0
5.012	0.41	0.39 ↓	0.37 ↓	0.33 ↓	0.32 ↓	0	0.29 ↑	0	0	0	0
5.754	0.45	0.43 ↓	0.42 ↓	0.37 ↓	0.36 ↓	0	0.34 ↑	0	0	0	0
6.607	0.42	0.4 ↓	0.4 ↓	0.36 ↓	0.34 ↓	0	0.33 ↑	0	0	0	0
7.586	0.31	0.29 ↓	0.32 ↑	0.28 ↓	0.25 ↓	0	0.26 ↑	0	0	0	0
8.71	0.15	0.12 ↓	0.16 ↑	0.16 ↓	0.12 ↓	0	0.12 ↑	0	0	0	0
10	0	0	0	0.05 ↑	0	0	0	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0	0.07 ↑	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0.07 ↓	0.26 ↑	0.42 ↑	0.2 ↓	0.04 ↓	0	0	0	0	0
17.378	1.03	0.55 ↓	1.05 ↑	1.24 ↑	0.91 ↓	0.47 ↓	0.14 ↓	0.15 ↑	0.04 ↓	0.01 ↓	0
19.953	2.51	1.74 ↓	2.49 ↑	2.71 ↑	2.27 ↓	1.77 ↓	0.86 ↓	1.01 ↑	0.43 ↓	0.28 ↓	0.24 ↓
22.909	4.67	3.8 ↓	4.61 ↑	4.81 ↑	4.31 ↓	3.69 ↓	2.37 ↓	2.61 ↑	1.69 ↓	1.36 ↓	1.33 ↓
26.303	7.35	6.7 ↓	7.26 ↑	7.39 ↑	6.9 ↓	6.31 ↓	4.8 ↓	4.94 ↑	3.54 ↓	3.29 ↓	3.01 ↓
30.2	10.1	9.96 ↓	9.98 ↑	10.02 ↑	9.63 ↓	9.17 ↓	7.91 ↓	7.73 ↓	6.05 ↓	6.11 ↓	5.39 ↓
34.674	12.36	12.87 ↑	12.25 ↓	12.19 ↓	11.99 ↓	11.78 ↓	11.14 ↓	10.52 ↓	8.84 ↓	9.42 ↑	8.15 ↓
39.811	13.58	14.59 ↑	13.51 ↓	13.36 ↓	13.4 ↑	13.53 ↑	13.69 ↑	12.72 ↓	11.42 ↓	12.49 ↑	10.83 ↓
45.709	13.41	14.56 ↑	13.39 ↓	13.22 ↓	13.49 ↑	13.97 ↑	14.79 ↑	13.81 ↓	13.23 ↓	14.51 ↑	12.88 ↓
52.481	11.86	12.74 ↑	11.91 ↓	11.74 ↓	12.2 ↑	12.96 ↑	14.09 ↑	13.5 ↓	13.81 ↑	14.86 ↑	13.82 ↓
60.256	9.3	9.68 ↑	9.41 ↓	9.28 ↓	9.82 ↑	10.74 ↑	11.78 ↑	11.87 ↑	13 ↑	13.43 ↑	13.38 ↓
69.183	6.31	6.22 ↓	6.46 ↑	6.38 ↓	6.91 ↑	7.83 ↑	8.53 ↑	9.31 ↑	10.98 ↑	10.63 ↓	11.65 ↑
79.433	3.61	3.27 ↓	3.75 ↑	3.71 ↓	4.08 ↑	4.84 ↑	5.21 ↑	6.41 ↑	8.24 ↑	7.28 ↓	9.06 ↑
91.201	1.23	1.01 ↓	1.38 ↑	1.38 ↓	1.93 ↑	2.54 ↑	2.59 ↑	3.77 ↑	5.26 ↑	4.12 ↓	6.07 ↑
104.713	0.07	0.05 ↓	0.1 ↑	0.1 ↓	0.25 ↑	0.36 ↑	0.48 ↑	1.52 ↑	2.93 ↑	1.89 ↓	3.53 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0	0.01 ↑	0.14 ↑	0.55 ↑	0.29 ↓	0.66 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
苛性比			1.51		1.61	1.67		1.79		1.82	1.92

实验条件: 附聚温度 75℃ 苛性碱浓度 153.1g/L 苛性比 1.53 种子比 0.50 搅拌速度 100r/min

表 3-8 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.08 ↓	0.06 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.18 ↓	0.15 ↓	0.09 ↓	0.11 ↑	0	0	0	0	0	0
4.365	0.33	0.31 ↓	0.27 ↓	0.21 ↓	0.23 ↑	0	0	0	0	0	0
5.012	0.41	0.39 ↓	0.36 ↓	0.31 ↓	0.32 ↑	0	0	0	0	0	0
5.754	0.45	0.43 ↓	0.42 ↓	0.37 ↓	0.35 ↓	0	0	0	0	0	0
6.607	0.42	0.39 ↓	0.41 ↑	0.38 ↓	0.33 ↓	0	0	0	0	0	0
7.586	0.31	0.28 ↓	0.33 ↑	0.31 ↓	0.26 ↓	0	0	0	0	0	0
8.71	0.15	0.12 ↓	0.19 ↑	0.16 ↓	0.13 ↓	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0.06 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0.03 ↑	0	0.03 ↑	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0.07 ↓	0.32 ↑	0.24 ↓	0.32 ↑	0.14 ↓	0.1 ↓	0	0	0	0
17.378	1.03	0.54 ↓	1.09 ↑	1.01 ↓	1.09 ↑	0.83 ↓	0.72 ↓	0.32 ↓	0.26 ↓	0.19 ↓	0.03 ↓
19.953	2.51	1.73 ↓	2.52 ↑	2.44 ↓	2.5 ↑	2.22 ↓	2.02 ↓	1.55 ↓	1.33 ↓	1.16 ↓	0.38 ↓
22.909	4.67	3.79 ↓	4.61 ↑	4.54 ↓	4.57 ↑	4.3 ↓	4.02 ↓	3.42 ↓	3.06 ↓	2.85 ↓	1.64 ↓
26.303	7.35	6.69 ↓	7.22 ↑	7.19 ↓	7.15 ↓	6.96 ↓	6.63 ↓	6.04 ↓	5.53 ↓	5.27 ↓	3.76 ↓
30.2	10.1	9.95 ↓	9.92 ↓	9.93 ↑	9.82 ↓	9.78 ↓	9.44 ↓	8.95 ↓	8.37 ↓	8.1 ↓	6.76 ↓
34.674	12.36	12.86 ↑	12.17 ↓	12.24 ↑	12.09 ↓	12.22 ↑	11.96 ↓	11.67 ↓	11.13 ↓	10.88 ↓	10.14 ↓
39.811	13.58	14.59 ↑	13.42 ↓	13.54 ↑	13.4 ↓	13.7 ↑	13.57 ↓	13.55 ↓	13.17 ↓	13 ↓	13.13 ↑
45.709	13.41	14.57 ↑	13.34 ↓	13.48 ↑	13.38 ↓	13.81 ↑	13.85 ↑	14.12 ↑	14.02 ↓	13.96 ↓	14.89 ↑
52.481	11.86	12.76 ↑	11.89 ↓	12.03 ↑	12.01 ↓	12.5 ↑	12.71 ↑	13.2 ↑	13.41 ↑	13.48 ↑	14.87 ↑
60.256	9.3	9.7 ↑	9.42 ↓	9.55 ↑	9.59 ↑	10.06 ↑	10.4 ↑	11.01 ↑	11.49 ↑	11.68 ↑	13.06 ↑
69.183	6.31	6.24 ↓	6.49 ↑	6.59 ↑	6.68 ↑	7.08 ↑	7.47 ↑	8.08 ↑	8.72 ↑	8.99 ↑	9.99 ↑
79.433	3.61	3.28 ↓	3.79 ↑	3.84 ↑	3.94 ↑	4.17 ↑	4.53 ↑	5.03 ↑	5.7 ↑	6.02 ↑	6.53 ↑
91.201	1.23	1.01 ↓	1.41 ↑	1.44 ↑	1.55 ↑	1.96 ↑	2.28 ↑	2.68 ↑	3.16 ↑	3.37 ↑	3.52 ↑
104.713	0.07	0.05 ↓	0.11 ↑	0.11-	0.13 ↑	0.25 ↑	0.31 ↑	0.38 ↑	0.63 ↑	1.05 ↑	1.22 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01 ↑	0.01-	0.08 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
苛性比			1.54		1.57	1.61		1.7		1.74	1.78

实验条件: 附聚温度 75℃ 苛性碱浓度 153.9g/L 苛性比 1.53 种子比 0.35 搅拌速度 100r/min

表 3-9 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.08 ↓	0.05 ↓	0.04 ↓	0	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.18 ↓	0.13 ↓	0.12 ↓	0	0	0.08 ↑	0	0.04 ↑	0	0
4.365	0.33	0.31 ↓	0.26 ↓	0.23 ↓	0	0	0.18 ↑	0	0.12 ↑	0	0
5.012	0.41	0.4 ↓	0.36 ↓	0.32 ↓	0	0	0.27 ↑	0	0.24 ↑	0	0
5.754	0.45	0.44 ↓	0.43 ↓	0.4 ↓	0	0	0.31 ↑	0	0.31 ↑	0	0
6.607	0.42	0.4 ↓	0.44 ↑	0.41 ↓	0	0	0.3 ↑	0	0.35 ↑	0	0
7.586	0.31	0.28 ↓	0.37 ↑	0.36 ↓	0	0	0.23 ↑	0	0.32 ↑	0	0
8.71	0.15	0.11 ↓	0.19 ↑	0.24 ↑	0	0	0.11 ↑	0	0.23 ↑	0	0
10	0	0	0	0.09 ↑	0	0	0	0	0.08 ↑	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0	0.03 ↑	0.14 ↑	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0.04 ↓	0.07 ↑	0.31 ↑	0.68 ↑	0.15 ↓	0.03 ↓	0	0	0	0
17.378	1.03	0.48 ↓	0.53 ↑	1.04 ↑	1.71 ↑	0.85 ↓	0.41 ↓	0.12 ↓	0.05 ↓	0	0
19.953	2.51	1.63 ↓	1.68 ↑	2.41 ↑	3.28 ↑	2.2 ↓	1.35 ↓	0.9 ↓	0.53 ↓	0.21 ↓	0.04 ↓
22.909	4.67	3.67 ↓	3.7 ↑	4.44 ↑	5.29 ↑	4.23 ↓	2.93 ↓	2.41 ↓	1.62 ↓	1.21 ↓	0.35 ↓
26.303	7.35	6.56 ↓	6.56 ↓	7 ↑	7.57 ↑	6.81 ↓	5.15 ↓	4.65 ↓	3.37 ↓	2.81 ↓	1.55 ↓
30.2	10.1	9.83 ↓	9.82 ↓	9.67 ↓	9.77 ↑	9.56 ↓	7.78 ↓	7.38 ↓	5.7 ↓	5.09 ↓	3.52 ↓
34.674	12.36	12.78 ↑	12.76 ↓	11.95 ↓	11.53 ↓	11.96 ↑	10.41 ↓	10.17 ↓	8.35 ↓	7.79 ↓	6.35 ↓
39.811	13.58	14.56 ↑	14.54 ↓	13.28 ↓	12.5 ↓	13.46 ↑	12.5 ↓	12.44 ↓	10.84 ↓	10.47 ↓	9.54 ↓
45.709	13.41	14.6 ↑	14.59 ↓	13.3 ↓	12.44 ↓	13.66 ↑	13.55 ↓	13.67 ↑	12.66 ↓	12.58 ↓	12.44 ↓
52.481	11.86	12.85 ↑	12.84 ↓	11.97 ↓	11.35 ↓	12.48 ↑	13.24 ↑	13.53 ↑	13.36 ↓	13.63 ↑	14.27 ↑
60.256	9.3	9.83 ↑	9.81 ↓	9.59 ↓	9.41 ↓	10.19 ↑	11.63 ↑	12.06 ↑	12.77 ↑	13.36 ↑	14.52 ↑
69.183	6.31	6.38 ↑	6.35 ↓	6.73 ↑	7 ↑	7.33 ↑	9.09 ↑	9.62 ↑	11 ↑	11.82 ↑	13.11 ↑
79.433	3.61	3.41 ↓	3.37 ↓	3.96 ↑	4.49 ↑	4.47 ↓	6.14 ↑	6.76 ↑	8.49 ↑	9.37 ↑	10.46 ↑
91.201	1.23	1.12 ↓	1.08 ↓	1.87 ↑	2.49 ↑	2.31 ↓	3.56 ↑	4.11 ↑	5.67 ↑	6.51 ↑	7.25 ↑
104.713	0.07	0.07 ↓	0.06 ↓	0.24 ↑	0.36 ↑	0.32 ↓	0.74 ↑	1.91 ↑	3.29 ↑	3.84 ↑	4.22 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0	0.02 ↑	0.26 ↑	0.61 ↑	1.29 ↑	1.99 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01 ↑	0.4 ↑
158.489	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
苛性比			1.56		1.6	1.6		1.67		1.72	1.77

实验条件: 附聚温度 75℃ 苛性碱浓度 152.3g/L 苛性比 1.54 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

表 3-10 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.1 ↑	0.09 ↓	0.08 ↓	0.08-	0.05 ↓	0.06 ↑	0	0	0	0
3.802	0.2	0.22 ↑	0.2 ↓	0.17 ↓	0.17-	0.12 ↓	0.14 ↑	0.06 ↓	0.05 ↓	0.07 ↑	0
4.365	0.33	0.36 ↑	0.36-	0.31 ↓	0.27 ↓	0.22 ↓	0.26 ↑	0.14 ↓	0.13 ↓	0.17 ↑	0.07 ↓
5.012	0.41	0.47 ↑	0.49 ↑	0.43 ↓	0.35 ↓	0.29 ↓	0.37 ↑	0.25 ↓	0.25-	0.3 ↑	0.19 ↓
5.754	0.45	0.54 ↑	0.6 ↑	0.53 ↓	0.4 ↓	0.34 ↓	0.46 ↑	0.33 ↓	0.35 ↑	0.39 ↑	0.3 ↓
6.607	0.42	0.53 ↑	0.64 ↑	0.57 ↓	0.41 ↓	0.33 ↓	0.51 ↑	0.4 ↓	0.42 ↑	0.45 ↑	0.37 ↓
7.586	0.31	0.44 ↑	0.58 ↑	0.53 ↓	0.36 ↓	0.27 ↓	0.48 ↑	0.4 ↓	0.44 ↑	0.44-	0.4 ↓
8.71	0.15	0.28 ↑	0.44 ↑	0.41 ↓	0.27 ↓	0.17 ↓	0.38 ↑	0.33 ↓	0.38 ↑	0.35 ↓	0.37 ↑
10	0	0.11 ↑	0.26 ↑	0.27 ↑	0.19 ↓	0.06 ↓	0.24 ↑	0.21 ↓	0.24 ↑	0.21 ↓	0.27 ↑
11.482	0	0	0.14 ↑	0.19 ↑	0.21 ↑	0	0.14 ↑	0.07 ↓	0.07 ↑	0.05 ↓	0.12 ↑
13.183	0	0.01 ↑	0.21 ↑	0.29 ↑	0.44 ↑	0.04 ↓	0.2 ↑	0	0	0	0
15.136	0.23	0.26 ↑	0.62 ↑	0.72 ↑	1 ↑	0.3 ↓	0.55 ↑	0.08 ↓	0	0	0
17.378	1.03	0.99 ↓	1.5 ↑	1.6 ↑	1.98 ↑	0.98 ↓	1.3 ↑	0.44 ↓	0.17 ↓	0.1 ↓	0
19.953	2.51	2.39 ↓	2.94 ↑	3.01 ↑	3.44 ↑	2.26 ↓	2.57 ↑	1.3 ↓	0.84 ↓	0.6 ↓	0.15 ↓
22.909	4.67	4.49 ↓	4.85 ↑	4.88 ↑	5.29 ↑	4.18 ↓	4.3 ↑	2.77 ↓	2.1 ↓	1.64 ↓	0.8 ↓
26.303	7.35	7.12 ↓	7.08 ↓	7.06 ↓	7.37 ↑	6.64 ↓	6.4 ↓	4.89 ↓	4.04 ↓	3.33 ↓	1.97 ↓
30.2	10.1	9.85 ↓	9.3 ↓	9.22 ↓	9.38 ↑	9.28 ↓	8.58 ↓	7.43 ↓	6.49 ↓	5.6 ↓	3.77 ↓
34.674	12.36	12.14 ↓	11.12 ↓	11.02 ↓	11 ↓	11.62 ↑	10.5 ↓	10 ↓	9.12 ↓	8.2 ↓	6.08 ↓
39.811	13.58	13.42 ↓	12.18 ↓	12.07 ↓	11.89 ↓	13.1 ↑	11.8 ↓	12.08 ↑	11.42 ↓	10.67 ↓	8.6 ↓
45.709	13.41	13.34 ↓	12.23 ↓	12.15 ↓	11.85 ↓	13.35 ↑	12.19 ↓	13.16 ↑	12.89 ↓	12.5 ↓	10.91 ↓
52.481	11.86	11.89 ↑	11.22 ↓	11.18 ↓	10.83 ↓	12.23 ↑	11.56 ↓	12.96 ↑	13.15 ↑	13.25 ↑	12.51 ↓
60.256	9.3	9.41 ↑	9.33 ↓	9.35 ↑	9.02 ↓	10.01 ↑	10.01-	11.51 ↑	12.13 ↑	12.7 ↑	13.02 ↑
69.183	6.31	6.46 ↑	6.91 ↑	6.98 ↑	6.71 ↓	7.21 ↑	7.83 ↑	9.13 ↑	10.06 ↑	10.97 ↑	12.32 ↑
79.433	3.61	3.75 ↑	4.46 ↑	4.55 ↑	4.44 ↓	4.39 ↓	5.32 ↑	6.37 ↑	7.45 ↑	8.47 ↑	10.56 ↑
91.201	1.23	1.36 ↑	2.03 ↑	2.18 ↑	2.33 ↑	2.24 ↓	3.34 ↑	3.83 ↑	4.77 ↑	5.66 ↑	8.09 ↑
104.713	0.07	0.09 ↑	0.21 ↑	0.25 ↑	0.31 ↑	0.31-	0.54 ↑	1.67 ↑	2.58 ↑	3.27 ↑	5.42 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0	0	0.2 ↑	0.45 ↑	0.61 ↑	3.03 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.67 ↑
158.489	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
苛性比			1.52		1.55	1.56		1.61		1.64	1.68

实验条件: 附聚温度 75℃ 苛性碱浓度 153.1g/L 苛性比 1.53 种子比 0.15 搅拌速度 100r/min

表 3-11 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.1 ↑	0.08 ↓	0.08-	0.06 ↓	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.21 ↑	0.18 ↓	0.19 ↑	0.14 ↓	0.11 ↓	0.06 ↓	0	0	0	0
4.365	0.33	0.35 ↑	0.32 ↓	0.34 ↑	0.27 ↓	0.24 ↓	0.16 ↓	0	0	0	0
5.012	0.41	0.44 ↑	0.42 ↓	0.48 ↑	0.37 ↓	0.38 ↑	0.29 ↓	0	0	0	0
5.754	0.45	0.49 ↑	0.5 ↑	0.61 ↑	0.44 ↓	0.46 ↑	0.36 ↓	0	0	0	0
6.607	0.42	0.46 ↑	0.5 ↑	0.69 ↑	0.45 ↓	0.49 ↑	0.4 ↓	0	0	0	0
7.586	0.31	0.34 ↑	0.43 ↑	0.68 ↑	0.38 ↓	0.44 ↑	0.36 ↓	0	0	0	0
8.71	0.15	0.16 ↑	0.3 ↑	0.6 ↑	0.24 ↓	0.32 ↑	0.25 ↓	0	0	0	0
10	0	0	0.14 ↑	0.47 ↑	0.08 ↓	0.16 ↑	0.08 ↓	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0.4 ↑	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0.03 ↑	0.49 ↑	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0.04 ↓	0.28 ↑	0.89 ↑	0.13 ↓	0.01 ↓	0	0	0	0	0
17.378	1.03	0.47 ↓	0.98 ↑	1.73 ↑	0.73 ↓	0.32 ↓	0	0	0	0	0
19.953	2.51	1.61 ↓	2.34 ↑	3.09 ↑	1.98 ↓	1.21 ↓	0.23 ↓	0.17 ↓	0.08 ↓	0.05 ↓	0
22.909	4.67	3.65 ↓	4.39 ↑	4.91 ↑	3.92 ↓	2.76 ↓	1.05 ↓	1.07 ↑	0.72 ↓	0.43 ↓	0.26 ↓
26.303	7.35	6.57 ↓	7 ↑	7.03 ↑	6.46 ↓	5 ↓	2.66 ↓	2.59 ↓	2.05 ↓	1.76 ↓	1.39 ↓
30.2	10.1	9.88 ↓	9.73 ↓	9.14 ↓	9.22 ↑	7.64 ↓	5.11 ↓	4.78 ↓	4.04 ↓	3.61 ↓	3.09 ↓
34.674	12.36	12.87 ↑	12.07 ↓	10.88 ↓	11.67 ↑	10.27 ↓	8.17 ↓	7.42 ↓	6.56 ↓	6.13 ↓	5.48 ↓
39.811	13.58	14.65 ↑	13.42 ↓	11.89 ↓	13.24 ↑	12.32 ↓	11.25 ↓	10.08 ↓	9.24 ↓	8.87 ↓	8.2 ↓
45.709	13.41	14.66 ↑	13.41 ↓	11.93 ↓	13.51 ↑	13.3 ↓	13.59 ↑	12.26 ↓	11.6 ↓	11.36 ↓	10.81 ↓
52.481	11.86	12.84 ↑	12.01 ↓	10.95 ↓	12.38 ↑	12.96 ↓	14.52 ↑	13.45 ↓	13.11 ↓	13.08 ↓	12.77 ↓
60.256	9.3	9.74 ↑	9.54 ↓	9.12 ↓	10.12 ↑	11.37 ↑	13.74 ↑	13.36 ↓	13.43 ↑	13.62 ↑	13.63 ↑
69.183	6.31	6.23 ↓	6.58 ↑	6.78 ↑	7.26 ↑	8.91 ↑	11.46 ↑	12 ↑	12.47 ↑	12.83 ↑	13.18 ↑
79.433	3.61	3.25 ↓	3.83 ↑	4.38 ↑	4.4 ↑	6.14 ↑	8.32 ↑	9.7 ↑	10.45 ↑	10.9 ↑	11.52 ↑
91.201	1.23	0.97 ↓	1.41 ↑	2.03 ↑	2.23 ↑	3.62 ↑	5.09 ↑	6.91 ↑	7.79 ↑	8.25 ↑	9.01 ↑
104.713	0.07	0.04 ↓	0.1 ↑	0.22 ↑	0.3 ↑	1.45 ↑	2.47 ↑	4.26 ↑	5.11 ↑	5.37 ↑	6.15 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0.13 ↑	0.38 ↑	1.76 ↑	2.78 ↑	3.03 ↑	3.63 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0.18 ↑	0.58 ↑	0.72 ↑	0.87 ↑
158.489	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
苛性比			1.52		1.56	1.63		1.75		1.76	1.89

实验条件: 附聚温度 74 °C 苛性碱浓度 142.5g/L 苛性比 1.53 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

表 3-12 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h	11h	13h	16h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.07 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.18 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4.365	0.33	0.32 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.012	0.41	0.41-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.754	0.45	0.46 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6.607	0.42	0.43 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7.586	0.31	0.31-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8.71	0.15	0.12 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0	0.42 ↑	0.36 ↓	0.36-	0.15 ↓	0.14 ↓	0.35 ↑	0.08 ↓	0	0	0	0
17.378	1.03	0.14 ↓	1.49 ↑	1.37 ↓	1.36 ↓	0.82 ↓	0.79 ↓	1.33 ↑	0.54 ↓	0.11 ↓	0.1 ↓	0.08 ↓	0.03 ↓
19.953	2.51	0.88 ↓	3.05 ↑	2.88 ↓	2.86 ↓	2.12 ↓	2.1 ↓	2.81 ↑	1.84 ↓	0.82 ↓	0.8 ↓	0.68 ↓	0.37 ↓
22.909	4.67	2.5 ↓	5.16 ↑	4.95 ↓	4.91 ↓	4.14 ↓	4.11 ↓	4.81 ↑	3.77 ↓	2.39 ↓	2.34 ↓	2.1 ↓	1.64 ↓
26.303	7.35	5.67 ↓	7.56 ↑	7.35 ↓	7.28 ↓	6.75 ↓	6.71 ↓	7.15 ↑	6.37 ↓	4.97 ↓	4.87 ↓	4.49 ↓	3.81 ↓
30.2	10.1	9.04 ↓	9.91 ↑	9.73 ↓	9.63 ↓	9.54 ↓	9.52 ↓	9.48 ↓	9.22 ↓	8.26 ↓	8.12 ↓	7.64 ↓	6.9 ↓
34.674	12.36	13.32 ↑	11.8 ↓	11.68 ↓	11.56 ↓	12.01 ↑	12 ↓	11.43 ↓	11.82 ↑	11.68 ↓	11.53 ↓	11.04 ↓	10.38 ↓
39.811	13.58	15.75 ↑	12.83 ↓	12.81 ↓	12.68 ↓	13.56 ↑	13.57 ↑	12.59 ↓	13.56 ↑	14.31 ↑	14.19 ↓	13.83 ↓	13.44 ↓
45.709	13.41	16.15 ↑	12.78 ↓	12.85 ↑	12.75 ↓	13.79 ↑	13.82 ↑	12.73 ↓	13.98 ↑	15.37 ↑	15.32 ↓	15.21 ↓	15.19 ↓
52.481	11.86	14.06 ↑	11.62 ↓	11.77 ↑	11.72 ↓	12.59 ↑	12.64 ↑	11.78 ↓	12.94 ↑	14.47 ↑	14.52 ↑	14.69 ↑	15.06 ↑
60.256	9.3	10.42 ↑	9.58 ↓	9.78 ↑	9.79 ↑	10.26 ↑	10.3 ↑	9.91 ↓	10.68 ↑	11.87 ↑	12.01 ↑	12.42 ↑	13.07 ↑
69.183	6.31	6 ↓	7.04 ↑	7.25 ↑	7.33 ↑	7.34 ↑	7.37 ↑	7.49 ↑	7.74 ↑	8.35 ↑	8.54 ↑	9.06 ↑	9.81 ↑
79.433	3.61	3.04 ↓	4.49 ↑	4.68 ↑	4.73 ↑	4.43 ↓	4.44 ↑	4.89 ↑	4.73 ↓	4.85 ↑	5.04 ↑	5.53 ↑	6.22 ↑
91.201	1.23	0.7 ↓	2.05 ↑	2.25 ↑	2.66 ↑	2.21 ↓	2.2 ↓	2.82 ↑	2.4 ↓	2.27 ↓	2.33 ↑	2.73 ↑	3.18 ↑
104.713	0.07	0.03 ↓	0.22 ↑	0.27 ↑	0.39 ↑	0.3 ↓	0.29 ↓	0.43 ↑	0.33 ↓	0.29 ↓	0.29-	0.49 ↑	0.91 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
158.489	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
苛性比		1.57	1.6	1.6	1.61	1.63	1.66	1.66	1.67	1.71	1.76	1.8	1.85

实验条件: 附聚温度 70 °C 苛性碱浓度 165g/L 苛性比 1.58 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

表 3-13 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0.06 ↑	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.14 ↑	0.06 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.26 ↑	0.15 ↓	0.09 ↓	0.1 ↑	0.09 ↓	0	0	0	0	0
4.365	0.33	0.38 ↑	0.29 ↓	0.27 ↓	0.22 ↓	0.21 ↓	0	0	0	0	0
5.012	0.41	0.48 ↑	0.39 ↓	0.34 ↓	0.32 ↓	0.32-	0	0	0	0	0
5.754	0.45	0.51 ↑	0.44 ↓	0.39 ↓	0.36 ↓	0.36-	0	0	0	0	0
6.607	0.42	0.45 ↑	0.43 ↓	0.37 ↓	0.34 ↓	0.35 ↑	0	0	0	0	0
7.586	0.31	0.3 ↓	0.34 ↑	0.29 ↓	0.25 ↓	0.27 ↑	0	0	0	0	0
8.71	0.15	0.09 ↓	0.17 ↑	0.14 ↓	0.11 ↓	0.12 ↑	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0	0.15 ↑	0.23 ↑	0.16 ↓	0	0	0	0	0	0
17.378	1.03	0.09 ↓	0.84 ↑	0.99 ↑	0.85 ↓	0.24 ↓	0	0	0	0	0
19.953	2.51	0.81 ↓	2.22 ↑	2.4 ↑	2.23 ↓	1.12 ↓	0.11 ↓	0.21 ↑	0.04 ↓	0.01 ↓	0.03 ↑
22.909	4.67	2.48 ↓	4.31 ↑	4.5 ↑	4.29 ↓	2.85 ↓	0.96 ↓	1.36 ↑	0.42 ↓	0.28 ↓	0.32 ↑
26.303	7.35	5.77 ↓	6.97 ↑	7.14 ↑	6.93 ↓	5.51 ↓	3.01 ↓	3.43 ↑	1.9 ↓	1.5 ↓	1.54 ↑
30.2	10.1	9.25 ↓	9.77 ↑	9.88 ↑	9.72 ↓	8.76 ↓	6.39 ↓	6.44 ↑	4.23 ↓	3.58 ↓	3.57 ↓
34.674	12.36	13.62 ↑	12.15 ↓	12.2 ↑	12.12 ↓	11.97 ↓	10.62 ↓	9.92 ↓	7.47 ↓	6.57 ↓	6.49 ↓
39.811	13.58	15.99 ↑	13.52 ↓	13.53 ↑	13.55 ↑	14.26 ↑	14.53 ↑	13.05 ↓	10.93 ↓	9.96 ↓	9.8 ↓
45.709	13.41	16.22 ↑	13.51 ↓	13.48 ↓	13.62 ↑	14.92 ↑	16.76 ↑	14.96 ↓	13.81 ↓	12.99 ↓	12.79 ↓
52.481	11.86	13.93 ↑	12.09 ↓	12.05 ↓	12.28 ↑	13.71 ↑	16.42 ↑	15.05 ↓	15.25 ↑	14.82 ↓	14.64 ↓
60.256	9.3	10.14 ↑	9.62 ↓	8.58 ↓	9.83 ↑	10.98 ↑	13.63 ↑	13.28 ↓	14.8 ↑	14.89 ↑	14.8 ↓
69.183	6.31	5.68 ↓	6.66 ↑	6.62 ↓	6.86 ↑	7.53 ↑	9.48 ↑	10.21 ↑	12.59 ↑	13.18 ↑	13.2 ↑
79.433	3.61	2.78 ↓	3.99 ↑	3.88 ↓	4.06 ↑	4.26 ↑	5.35 ↑	6.72 ↑	9.31 ↑	10.23 ↑	10.34 ↑
91.201	1.23	0.55 ↓	1.75 ↑	1.5 ↓	1.63 ↑	1.93 ↑	2.34 ↑	3.72 ↑	5.8 ↑	6.81 ↑	6.96 ↑
104.713	0.07	0.01 ↓	0.18 ↑	0.12 ↓	0.15 ↑	0.24 ↑	0.39 ↑	1.48 ↑	2.96 ↑	3.78 ↑	3.94 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0	0	0.16 ↑	0.49 ↑	1.31 ↑	1.46 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.07 ↑	0.12 ↑
158.489	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
苛性比			1.55		1.6	1.64		1.77		1.79	1.93

实验条件: 附聚温度 70 °C 苛性碱浓度 138.5g/L 苛性比 1.59 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

表 3-14 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.07 ↓	0.06 ↓	0.05 ↓	0.05-	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.17 ↓	0.15 ↓	0.13 ↓	0.13-	0.1 ↓	0.09 ↓	0	0.05 ↑	0	0
4.365	0.33	0.31 ↓	0.28 ↓	0.24 ↓	0.24-	0.22 ↓	0.21 ↓	0	0.14 ↑	0	0
5.012	0.41	0.4 ↓	0.37 ↓	0.31 ↓	0.33 ↑	0.33-	0.33-	0	0.25 ↑	0	0
5.754	0.45	0.45-	0.43 ↓	0.36 ↓	0.39 ↑	0.38 ↓	0.38-	0	0.31 ↑	0	0
6.607	0.42	0.43 ↑	0.43-	0.35 ↓	0.39 ↑	0.39-	0.39-	0	0.33 ↑	0	0
7.586	0.31	0.32 ↑	0.35 ↑	0.28 ↓	0.32 ↑	0.32-	0.33 ↑	0	0.28 ↑	0	0
8.71	0.15	0.14 ↓	0.22 ↑	0.17 ↓	0.19 ↑	0.19-	0.2 ↑	0	0.15 ↑	0	0
10	0	0	0.08 ↑	0.06 ↓	0.06-	0.04 ↓	0.06 ↑	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0	0.04 ↑	0.08 ↑	0.02 ↓	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0.04 ↓	0.32 ↑	0.42 ↑	0.27 ↓	0.13 ↓	0.12 ↓	0	0	0	0
17.378	1.03	0.44 ↓	1.07 ↑	1.21 ↑	0.98 ↓	0.73 ↓	0.68 ↓	0.26 ↓	0.06 ↓	0.01 ↓	0
19.953	2.51	1.56 ↓	2.47 ↑	2.62 ↑	2.32 ↓	1.97 ↓	1.86 ↓	1.33 ↓	0.54 ↓	0.28 ↓	0.22 ↓
22.909	4.67	3.56 ↓	4.52 ↑	4.66 ↑	4.33 ↓	3.9 ↓	3.71 ↓	3.05 ↓	1.75 ↓	1.42 ↓	1.26 ↓
26.303	7.35	6.44 ↓	7.11 ↑	7.18 ↑	6.89 ↓	6.44 ↓	6.17 ↓	5.51 ↓	3.84 ↓	3.44 ↓	2.93 ↓
30.2	10.1	9.74 ↓	9.79 ↑	9.78 ↓	9.59 ↓	9.19 ↓	8.89 ↓	8.33 ↓	6.71 ↓	6.37 ↓	5.31 ↓
34.674	12.36	12.76 ↑	12.05 ↓	11.97 ↓	11.92 ↓	11.66 ↓	11.39 ↓	11.07 ↓	9.94 ↓	9.77 ↓	8.1 ↓
39.811	13.58	14.61 ↑	13.35 ↓	13.21 ↓	13.32 ↑	13.27 ↓	13.09 ↓	13.1 ↑	12.77 ↓	12.86 ↑	10.83 ↓
45.709	13.41	14.7 ↑	13.31 ↓	13.16 ↓	13.4 ↑	13.58 ↑	13.55 ↓	13.95 ↑	14.44 ↑	14.8 ↑	12.94 ↓
52.481	11.86	12.97 ↑	11.92 ↓	11.8 ↓	12.11 ↑	12.49 ↑	12.62 ↑	13.36 ↑	14.42 ↑	14.98 ↑	13.91 ↓
60.256	9.3	9.92 ↑	9.5 ↓	9.43 ↓	9.74 ↑	10.24 ↑	10.5 ↑	11.48 ↑	12.69 ↑	13.33 ↑	13.48 ↑
69.183	6.31	6.43 ↑	6.61 ↑	6.6 ↓	6.85 ↑	7.37 ↑	7.7 ↑	8.75 ↑	9.76 ↑	10.34 ↑	11.73 ↑
79.433	3.61	3.41 ↓	3.9 ↑	3.88 ↓	4.03 ↑	4.48 ↑	4.79 ↑	5.76 ↑	6.44 ↑	6.88 ↑	9.1 ↑
91.201	1.23	1.09 ↓	1.54 ↑	1.84 ↑	1.9 ↑	2.27 ↑	2.57 ↑	3.26 ↑	3.57 ↑	3.74 ↑	6.07 ↑
104.713	0.07	0.06 ↓	0.13 ↑	0.23 ↑	0.24 ↑	0.31 ↑	0.37 ↑	0.73 ↑	1.42 ↑	1.58 ↑	3.48 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0	0	0.05 ↑	0.15 ↑	0.22 ↑	0.64 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
苛性比			1.57		1.56	1.63		1.68		1.86	1.88

实验条件: 附聚温度 70 °C 苛性碱浓度 142.5g/L 苛性比 1.53 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

表 3-15 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.08 ↓	0.08-	0.09 ↑	0.06 ↓	0	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.17 ↓	0.18 ↑	0.18-	0.13 ↓	0.08 ↓	0	0	0	0	0
4.365	0.33	0.29 ↓	0.3 ↑	0.29 ↓	0.23 ↓	0.19 ↓	0.07 ↓	0.05 ↓	0.03 ↓	0	0
5.012	0.41	0.36 ↓	0.39 ↑	0.36 ↓	0.29 ↓	0.29-	0.19 ↓	0.15 ↓	0.11 ↓	0	0
5.754	0.45	0.37 ↓	0.44 ↑	0.41 ↓	0.32 ↓	0.34 ↑	0.28 ↓	0.25 ↓	0.21 ↓	0	0
6.607	0.42	0.31 ↓	0.43 ↑	0.39 ↓	0.29 ↓	0.34 ↑	0.32 ↓	0.3 ↓	0.28 ↓	0	0
7.586	0.31	0.15 ↓	0.35 ↑	0.32 ↓	0.2 ↓	0.28 ↑	0.32 ↑	0.3 ↓	0.31 ↑	0	0
8.71	0.15	0	0.22 ↑	0.2 ↓	0.07 ↓	0.15 ↑	0.24 ↑	0.25 ↑	0.29 ↑	0	0
10	0	0	0.09 ↑	0.11 ↑	0	0	0.12 ↑	0.14 ↑	0.19 ↑	0	0
11.482	0	0	0	0.13 ↑	0	0	0	0	0.05 ↑	0	0
13.183	0	0	0.07 ↑	0.38 ↑	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.23	0.02 ↓	0.39 ↑	0.98 ↑	0.1 ↓	0	0	0	0	0	0
17.378	1.03	0.47 ↓	1.18 ↑	2.02 ↑	0.63 ↓	0.36 ↓	0.01 ↓	0	0	0	0
19.953	2.51	1.68 ↓	2.62 ↑	3.54 ↑	1.75 ↓	1.31 ↓	0.35 ↓	0.14 ↓	0.05 ↓	0	0
22.909	4.67	3.79 ↓	4.7 ↑	5.45 ↑	3.51 ↓	2.89 ↓	1.2 ↓	0.8 ↓	0.49 ↓	0.07 ↓	0.04 ↓
26.303	7.35	6.75 ↓	7.27 ↑	7.57 ↑	5.86 ↓	5.12 ↓	2.66 ↓	2.05 ↓	1.52 ↓	0.71 ↓	0.55 ↓
30.2	10.1	10.06 ↓	9.9 ↓	9.6 ↓	8.51 ↓	7.73 ↓	4.71 ↓	3.9 ↓	3.16 ↓	2.02 ↓	1.7 ↓
34.674	12.36	12.99 ↑	12.09 ↓	11.2 ↓	11.02 ↓	10.3 ↓	7.18 ↓	6.25 ↓	5.37 ↓	4 ↓	3.5 ↓
39.811	13.58	14.69 ↑	13.28 ↓	12.04 ↓	12.84 ↑	12.29 ↓	9.68 ↓	8.79 ↓	7.9 ↓	6.49 ↓	5.86 ↓
45.709	13.41	14.62 ↑	13.17 ↓	11.92 ↓	13.52 ↑	13.26 ↓	11.76 ↓	11.07 ↓	10.35 ↓	9.16 ↓	8.5 ↓
52.481	11.86	12.78 ↑	11.72 ↓	10.83 ↓	12.84 ↑	12.93 ↑	12.95 ↑	12.62 ↓	12.24 ↓	11.51 ↓	10.96 ↓
60.256	9.3	9.71 ↑	9.3 ↓	8.95 ↓	10.92 ↑	11.39 ↑	12.95 ↑	13.07 ↑	13.13 ↑	13.05 ↓	12.73 ↓
69.183	6.31	6.26 ↓	6.44 ↑	6.61 ↑	8.23 ↑	8.98 ↑	11.74 ↑	12.31 ↑	12.81 ↑	13.43 ↑	13.43-
79.433	3.61	3.32 ↓	3.79 ↑	4.26 ↑	5.27 ↑	6.24 ↑	9.61 ↑	10.51 ↑	11.32 ↑	12.54 ↑	12.86 ↑
91.201	1.23	1.07 ↓	1.49 ↑	1.94 ↑	2.95 ↑	3.73 ↑	6.95 ↑	8.03 ↑	8.99 ↑	10.55 ↑	11.12 ↑
104.713	0.07	0.06 ↓	0.13 ↑	0.2 ↑	0.44 ↑	1.59 ↑	4.39 ↑	5.37 ↑	6.25 ↑	7.9 ↑	8.63 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0.18 ↑	2.02 ↑	3 ↑	3.77 ↑	5.17 ↑	5.76 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0	0.3 ↑	0.66 ↑	1.12 ↑	2.77 ↑	3.38 ↑
158.489	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05 ↑	0.62 ↑	0.99 ↑
苛性比			1.61		1.65	1.7		1.81		1.93	2.02

实验条件: 附聚温度 70 °C 苛性碱浓度 120g/L 苛性比 1.58 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

表 3-16 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.08 ↓	0.07 ↓	0.07-	0.06 ↓	0.05 ↓	0	0	0	0	0
3.802	0.2	0.18 ↓	0.17 ↓	0.17-	0.14 ↓	0.13 ↓	0.11 ↓	0.1 ↓	0.09 ↓	0.09 ↓	0.07 ↓
4.365	0.33	0.3 ↓	0.31 ↑	0.3 ↓	0.26 ↓	0.24 ↓	0.24-	0.21 ↓	0.21-	0.21-	0.17 ↓
5.012	0.41	0.38 ↓	0.4 ↑	0.39 ↓	0.34 ↓	0.31 ↓	0.36 ↑	0.3 ↓	0.3-	0.3-	0.28 ↓
5.754	0.45	0.4 ↓	0.45 ↑	0.45-	0.4 ↓	0.35 ↓	0.42 ↑	0.33 ↓	0.34 ↑	0.34-	0.34-
6.607	0.42	0.35 ↓	0.42 ↑	0.45 ↑	0.39 ↓	0.32 ↓	0.44 ↑	0.32 ↓	0.34 ↑	0.33 ↓	0.37 ↑
7.586	0.31	0.22 ↓	0.32 ↑	0.38 ↑	0.32 ↓	0.24 ↓	0.39 ↑	0.25 ↓	0.27 ↑	0.27	0.33 ↑
8.71	0.15	0.06 ↓	0.15 ↑	0.25 ↑	0.2 ↓	0.1 ↓	0.28 ↑	0.13 ↓	0.16 ↑	0.14 ↓	0.21 ↑
10	0	0	0	0.12 ↑	0.07 ↓	0	0.16 ↑	0	0.05 ↑	0	0.07 ↑
11.482	0	0	0	0	0	0	0.12 ↑	0	0	0	0
13.183	0	0	0	0.06 ↑	0.03 ↓	0	0.28 ↑	0.04 ↓	0.02 ↓	0	0
15.136	0.23	0.03 ↓	0.05 ↑	0.37 ↑	0.3 ↓	0.17 ↓	0.77 ↑	0.33 ↓	0.29 ↓	0.21 ↓	0.2 ↓
17.378	1.03	0.48 ↓	0.47 ↓	1.12 ↑	1.03 ↓	0.79 ↓	1.71 ↑	1.08 ↓	0.99 ↓	0.89 ↓	0.85 ↓
19.953	2.51	1.68 ↓	1.58 ↓	2.52 ↑	2.4 ↓	1.99 ↓	3.17 ↑	2.45 ↓	2.31 ↓	2.19 ↓	2.11 ↓
22.909	4.67	3.78 ↓	3.56 ↓	4.56 ↑	4.42 ↓	3.83 ↓	5.05 ↑	4.46 ↓	4.28 ↓	4.15 ↓	4.04 ↓
26.303	7.35	6.73 ↓	6.39 ↓	7.11 ↑	6.98 ↓	6.25 ↓	7.22 ↑	7 ↓	6.79 ↓	6.68 ↓	6.55 ↓
30.2	10.1	10.04 ↓	9.64 ↓	9.75 ↑	9.65 ↓	8.89 ↓	9.34 ↑	9.65 ↑	9.45 ↓	9.38 ↓	9.26 ↓
34.674	12.36	12.98 ↑	12.6 ↓	11.97 ↓	11.93 ↓	11.31 ↓	11.09 ↓	11.92 ↑	11.78 ↓	11.77 ↓	11.67 ↓
39.811	13.58	14.69 ↑	14.44 ↓	13.21 ↓	13.26 ↑	12.96 ↓	12.09 ↓	13.27 ↑	13.21 ↓	13.27 ↑	13.23 ↓
45.709	13.41	14.63 ↑	14.57 ↓	13.15 ↓	13.29 ↑	13.41 ↑	12.11 ↓	13.33 ↑	13.37 ↑	13.49 ↑	13.51 ↑
52.481	11.86	12.77 ↑	12.9 ↑	11.77 ↓	11.97 ↑	12.51 ↑	11.12 ↓	12.04 ↑	12.17 ↑	12.32 ↑	12.4 ↑
60.256	9.3	9.68 ↑	9.94 ↑	9.38 ↓	9.61 ↑	10.45 ↑	9.29 ↓	9.69 ↑	9.89 ↑	10.03 ↑	10.14 ↑
69.183	6.31	6.21 ↓	6.53 ↑	6.53-	6.76 ↑	7.73 ↑	6.95 ↓	6.84 ↓	7.06 ↑	7.17 ↑	7.29 ↑
79.433	3.61	3.27 ↓	3.5 ↑	3.95 ↑	4 ↑	4.87 ↑	4.47 ↓	4.05 ↓	4.25 ↑	4.32 ↑	4.41 ↑
91.201	1.23	1.01 ↓	1.41 ↑	1.78 ↑	1.93 ↑	2.7 ↑	2.48 ↓	1.95 ↓	2.13 ↑	2.14 ↑	2.2 ↑
104.713	0.07	0.05 ↓	0.16 ↑	0.2 ↑	0.25 ↑	0.4 ↑	0.36 ↓	0.25 ↓	0.29-	0.29 ↑	0.3 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
苛性比			1.6		1.63	1.64		1.67		1.7	1.74

实验条件: 附聚温度 70 ℃ 苛性碱浓度 155.5g/L 苛性比 1.60 种子比 0.25 搅拌速度 100r/min

以记号“↑”和“↓”为准, 可在各个数据表中画出一条折形分界线。由表 3-1~表 3-16 可见, 在小粒径方向, 折形分界线上都为“↓”, 意味着过程中小粒径的晶粒粒子数在减小; 在大粒径方向, 折形分界线下都为“↑”, 意味着过程中大粒径的晶粒粒子数在增大。对应的这种过程无疑就是附聚过程, 因此, 这条折形分界线为发生宏观附聚过程的标志线。

在宏观附聚过程标志线的下方区出现某些粒径晶粒的分布数据减小的“小

岛区”(见虚线所示),它的出现意味着该粒径的晶粒可能发生了破碎现象。显然,“小岛区”越少,附聚效果越好。而在宏观附聚过程标志线的上方区出现某些粒径晶粒的分布数据增大的“小岛区”(见虚线所示),该“小岛区”的出现意味着该粒径的晶粒可能发生了不平衡的“微观”附聚过程。即对该粒径的晶粒而言,其粒子数的增大速率比其粒子数的减小速率要快。

3.3.3 宏观附聚过程的特征及种分条件与砂状氧化铝强度关系

对表 3-1~表 3-16 中的实验结果进行分析,可以得到宏观附聚过程的特征如下:

(1) 对于各种不同附聚条件下的种分附聚过程,实验结果的标志线都有极为相似的规律。在附聚过程初期,彼此间能发生附聚的晶粒的最大粒径在 $26.30\ \mu\text{m}$,多数在 $30.2\ \mu\text{m}$ 左右。随着附聚过程的不断进行,彼此间能发生附聚的晶粒的最大粒径也可能增大,有时甚至达 $104.71\ \mu\text{m}$ 。彼此间能发生附聚的晶粒的最大粒径范围如此之大,表明附聚发生很可能是在不等粒径的粒子间。粒径相差悬殊的晶粒间的附聚实际上属于粘附,即小晶粒粘附于大晶粒上。这在附聚过程后期更容易发生。彼此间能发生附聚的晶粒的粒径大小与时间有一定关系,并受时间的约束。

(2) 附聚温度比较高(76°C)时, α_K 值比较低,如表 3-5 所示,小粒径($\leq 19.95\ \mu\text{m}$)晶粒附聚完毕所需要的时间比较短($\leq 3.5\text{h}$),宏观附聚标志线上“小岛区”出现的数目也不多,附聚效果较好。当附聚温度比较低(70°C)时, α_K 值比较高,如表 3-16 所示,小粒径($\leq 19.95\ \mu\text{m}$)的晶粒附聚完毕所需要的时间比较长,经过 9 小时还没有完毕,宏观附聚标志线上“小岛区”出现的数目比较多,附聚效果较差。

(3) α_K 对附聚过程的影响同温度对附聚过程的影响类似, α_K 值降低(或升高)相当于温度降低(或升高)。 α_K 比较低(1.53),但温度比较高(75°C)时,其效果与温度比较低的效果一样,小粒径的晶粒附聚完毕所需要的时间比较长,宏观附聚标志线上“小岛区”出现的数目比较多,如表 3-10 所示。当 α_K 比较高(1.58),温度比较低(70°C),其效果与温度比较高的效果一样,小粒径的晶粒附聚完毕所需要的时间比较短,宏观附聚标志线上“小岛区”出现的数目也不多,如表 3-12 所示。

(4) 在温度、 α_K 、苛性碱浓度、晶种系数等影响附聚过程的因素中,温度和 α_K 是主要的。因此,本研究着重温度和 α_K 对种分附聚过程的影响。

(5) 搅拌速度对种分附聚过程的影响不同于温度和 α_K 等因素,当搅拌速度比较慢如 75r/min 时,种分体系的粒度分布实验数据如表 3-17 所示。宏观附聚过

程的标志线不像高搅拌速度情况下的标志线。从模糊模式识别分析角度看,似乎存在两条标志线:上一条为宏观附聚过程标志线,下一条为宏观沉降过程标志线。从宏观沉降过程标志线看,粒径 $30.2\mu\text{m}$ 的粒子在低搅拌速度(75r/min)下也可以发生沉降。

由生产实践得知,碳分法生产的砂状氧化铝的强度比拜耳法生产的要高。所以可以认为,以附聚长大为主得到的砂状氢氧化铝强度比以径向长大为主得到的砂状氢氧化铝强度要高。因此上述宏观附聚过程的特征可以用于说明种分条件与砂状氧化铝强度之间的关系,即在有足够小粒径粒子的情况下,较高的附聚温度和较高的 α_K 仍然存在较好的附聚效果,此时得到的砂状氧化铝强度应该较高。同时,由于附聚过程发生的粒径范围可能比较大,大粒径的粒子可以粘附小粒径的粒子,特别是在附聚过程的后期,根据第二章的研究结果,大晶体间镶嵌有细小晶体的叠合方式形成氢氧化铝晶粒的强度较好,因此合适附聚条件的控制是获得高强度砂状氧化铝的关键。

李洁等^[10]采用微观方法和原位观测方法研究发现,铝酸钠溶液种分过程中生长基元、有利生长基元为六角片状体;沿 C 轴习性长大成六角短柱状体;此为微观最小晶粒体,即晶核;晶核再长大成微晶粒体;微晶粒体再形成氢氧化铝的宏观晶粒体,宏观晶粒体一般为多晶体。一般附聚机理认为^[64,66],晶核、微晶粒体的形貌可有类球形和极不规则形,但形貌不是附聚的机理的关键。根据第二章的理论计算与本章附聚实验的结果,可以认为,小微晶粒与小微晶粒之间主要是以碰撞接触、溶解饱和的方式附聚;小微晶粒与大微晶粒之间主要是以碰撞接触、吸着式、粘附的方式附聚;大微晶粒与大微晶粒之间主要是以碰撞接触、粘结剂填充的方式附聚。

在有足够小粒径粒子的情况下,较高的附聚温度和较高的 α_K 的铝酸钠溶液中,小粒径粒子由于容易发生反溶而导致粒子周围的铝酸钠溶液局部过饱和度增大,因此小粒径粒子容易以碰撞接触、溶解饱和的方式发生附聚。

表 3-17 不同粒径晶粒的粒度分布 (体积分数) 随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h
2.884	0	0.1 ↑	0.07 ↓	0.09 ↑	0.08 ↓	0.07 ↓	0	0	0	0	0
3.311	0.09	0.19 ↑	0.12 ↓	0.15 ↑	0.13 ↓	0.13 ↓	0.1 ↓	0.08 ↓	0.05 ↓	0	0
3.802	0.2	0.32 ↑	0.2 ↓	0.22 ↑	0.19 ↓	0.2 ↑	0.18 ↓	0.16 ↓	0.11 ↓	0.07 ↓	0.04 ↓
4.365	0.33	0.43 ↑	0.29 ↓	0.28 ↓	0.23 ↓	0.24 ↑	0.23 ↓	0.23 ↓	0.19 ↓	0.15 ↓	0.09 ↓
5.012	0.41	0.53 ↑	0.37 ↓	0.33 ↓	0.24 ↓	0.24 ↓	0.24 ↓	0.26 ↑	0.23 ↓	0.22 ↓	0.16 ↓
5.754	0.45	0.58 ↑	0.43 ↓	0.34 ↓	0.21 ↓	0.21 ↓	0.2 ↓	0.25 ↑	0.25 ↓	0.26 ↑	0.21 ↓
6.607	0.42	0.56 ↑	0.47 ↓	0.33 ↓	0.15 ↓	0.12 ↓	0.12 ↓	0.2 ↑	0.22 ↑	0.25 ↑	0.25 ↓
7.586	0.31	0.47 ↑	0.47 ↓	0.29 ↓	0.06 ↓	0.03 ↓	0.03 ↓	0.1 ↑	0.15 ↑	0.2 ↑	0.24 ↑
8.71	0.15	0.35 ↑	0.47 ↑	0.27 ↓	0	0	0	0	0.04 ↑	0.11 ↑	0.17 ↑
10	0	0.27 ↑	0.52 ↑	0.34 ↓	0	0	0	0	0	0	0.07 ↑
11.482	0	0.33 ↑	0.67 ↑	0.57 ↓	0.06 ↓	0	0	0	0	0	0
13.183	0	0.65 ↑	1.03 ↑	1.04 ↑	0.36 ↓	0.16 ↓	0.07 ↓	0.03 ↓	0	0	0
15.136	0.23	1.34 ↑	1.68 ↑	1.86 ↑	1.04 ↓	0.7 ↓	0.5 ↓	0.33 ↓	0.12 ↓	0.03 ↓	0
17.378	1.03	2.48 ↑	2.69 ↑	3.05 ↑	2.21 ↓	1.72 ↓	1.38 ↓	1.03 ↓	0.61 ↓	0.31 ↓	0.24 ↓
19.953	2.51	4.08 ↑	4.09 ↑	4.61 ↑	3.94 ↓	3.31 ↓	2.83 ↓	2.25 ↓	1.58 ↓	0.99 ↓	0.92 ↓
22.909	4.67	6 ↑	5.78 ↓	6.4 ↑	6.1 ↓	5.39 ↓	4.8 ↓	4.01 ↓	3.09 ↓	2.18 ↓	1.94 ↓
26.303	7.35	8.04 ↑	7.62 ↓	8.25 ↑	8.48 ↑	7.79 ↓	7.14 ↓	6.23 ↓	5.13 ↓	3.92 ↓	3.38 ↓
30.2	10.1	9.89 ↓	9.34 ↓	9.88 ↑	10.66 ↑	10.13 ↓	9.51 ↓	8.63 ↓	7.49 ↓	6.08 ↓	5.12 ↓
34.674	12.36	11.22 ↓	10.67 ↓	11.03 ↑	12.22 ↑	11.98 ↓	11.51 ↓	10.81 ↓	9.84 ↓	8.44 ↓	7.02 ↓
39.811	13.58	11.75 ↓	11.32 ↓	11.43 ↑	12.79 ↑	12.91 ↑	12.69 ↓	12.34 ↓	11.72 ↓	10.58 ↓	8.82 ↓
45.709	13.41	11.35 ↓	11.13 ↓	10.99 ↓	12.19 ↑	12.68 ↑	12.77 ↑	12.85 ↑	12.74 ↓	12.1 ↓	10.26 ↓
52.481	11.86	10.06 ↓	10.09 ↑	9.73 ↓	10.53 ↑	11.28 ↑	11.69 ↑	12.2 ↑	12.62 ↑	12.65 ↑	11.1 ↓
60.256	9.3	8.11 ↓	8.35 ↑	7.85 ↓	8.15 ↑	9.01 ↑	9.67 ↑	10.49 ↑	11.38 ↑	12.1 ↑	11.19 ↓
69.183	6.31	5.82 ↓	6.18 ↑	5.65 ↓	5.53 ↓	6.32 ↑	7.12 ↑	8.1 ↑	9.26 ↑	10.53 ↑	10.51 ↓
79.433	3.61	3.63 ↑	4.02 ↑	3.54 ↓	3.2 ↓	3.8 ↑	4.58 ↑	5.48 ↑	6.7 ↑	8.29 ↑	9.17 ↑
91.201	1.23	1.36 ↑	1.76 ↑	1.37 ↓	1.16 ↓	1.47 ↑	2.35 ↑	3.2 ↑	4.21 ↑	5.79 ↑	7.37 ↑
104.713	0.07	0.09 ↑	0.17 ↑	0.1 ↓	0.08 ↓	0.12 ↑	0.31 ↑	0.7 ↑	2 ↑	3.47 ↑	5.44 ↑
120.226	0	0	0	0	0	0	0	0.04 ↑	0.27 ↑	1.25 ↑	3.53 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05 ↑	2.1 ↑
158.489	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.64 ↑
苛性比			1.54		1.59	1.58		1.6		1.64	1.68

实验条件: 附聚温度 75℃ 苛性碱浓度 153.1g/L 苛性比 1.53 种子比 0.25 搅拌速度 75r/min

3.3.4 种分体系相邻两时间的粒度分布数据分析

种分附聚过程中相邻两时间（ t_1 和 t_2 ）的晶粒粒度分布曲线可以从任一个晶粒粒度分布实验数据表中求得。相邻两时间的晶粒粒度分布曲线有两种类型：

（1）当时间（ t_1 和 t_2 ）的表示线不经过“小岛区”，如表 3-1 中的 4.5h 和 5.5h，表 3-16 中的 2.5h 和 3.5h，相应的粒度分布曲线分别如图 3-1 和图 3-2 所示。

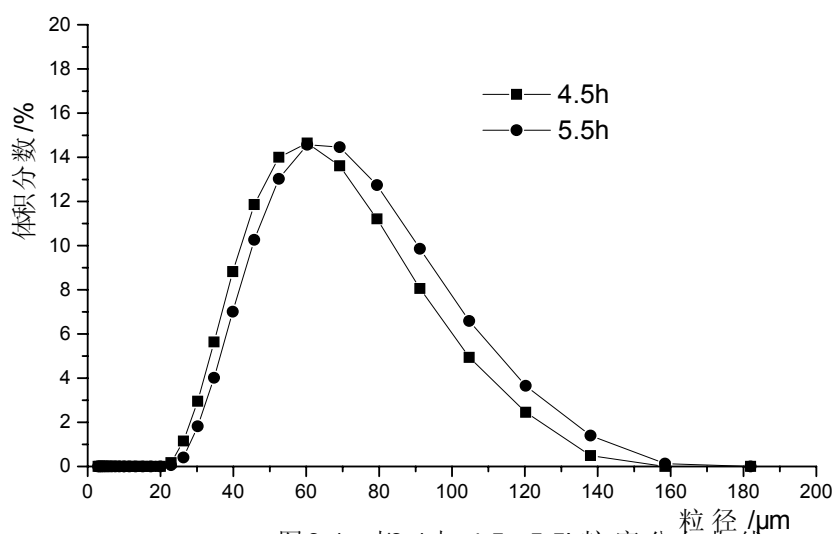


图3-1 表3-1中 4.5、5.5h粒度分布曲线

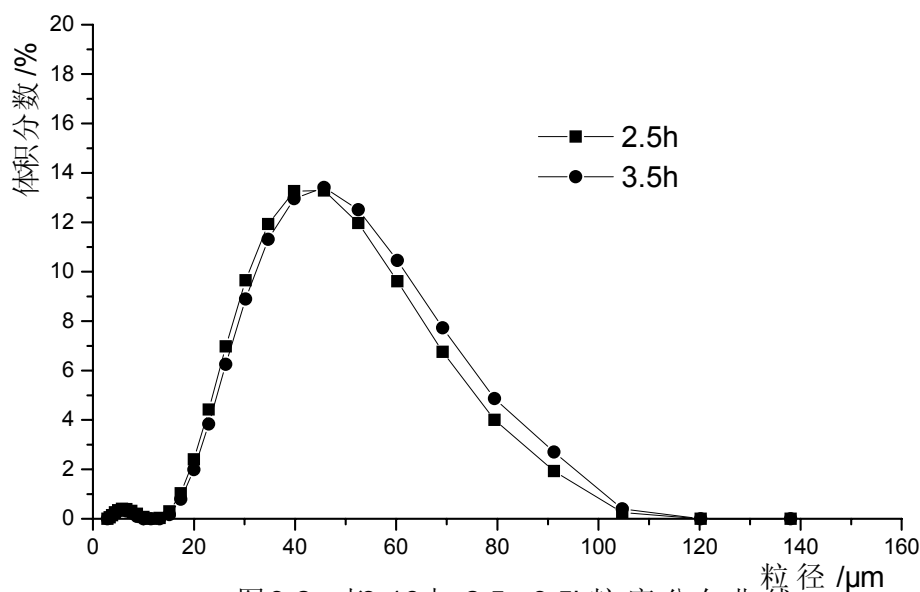


图3-2 表3-16中 2.5、3.5h粒度分布曲线

由图 3-1 与图 3-2 可见, 相邻两时间的晶粒粒度分布曲线沿着粒径轴发生了平移。根据这类分布曲线, 采取利用粒度分布信息求晶粒径向长大速率的方法, 可以比较容易地计算出附聚长大速率, 具体计算实例如下。

利用图 3-1 所示数据, 一种最简单的求算方法是读取两个分布最大的粒径值 ($r_{\max,t1}$, $r_{\max,t2}$), 则附聚长大速率为

$$\frac{dr}{dt} = \frac{64-58}{5.5-4.5} = 6\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$$

另一种比较通用的求算方法是, 先利用图 3-1 所示数据读取出任选的一组粒径 r_{i-1} , r_i 和 r_{i+1} 在两个不同时刻 t_j 和 t_{j+1} 的粒度分布值, 如下表 3-18 所示。

表 3-18 相邻两时刻不同粒径的粒度分布值

% (N)	r_{i-1}	r_i	r_{i+1}
t_j	8.82	11.86	14
t_{j+1}	7.01	10.26	13.02

然后, 再根据文献^[97], 代入相应的数据则可以计算出附聚长大速率, 即

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= -\frac{r_i - r_{i-1}}{t_{j+1} - t_j} \times \frac{\%N(r_i, t_{j+1}) - \%N(r_i, t_j)}{\%N(r_i, t_j) - \%N(r_{i-1}, t_j)} \\ &= -\frac{45.709 - 39.811}{5.5 - 4.5} \times \frac{10.26 - 11.86}{11.86 - 8.82} \\ &= 3.10\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 当时间 (t_1 和 t_2) 的表示线经过“小岛区”, 如表 3-16 中的 0.5h 和 1.5h, 表 3-16 中的 3.5h 和 4.5h, 相应的粒度分布曲线分别如下图 3-3 和图 3-4 所示。

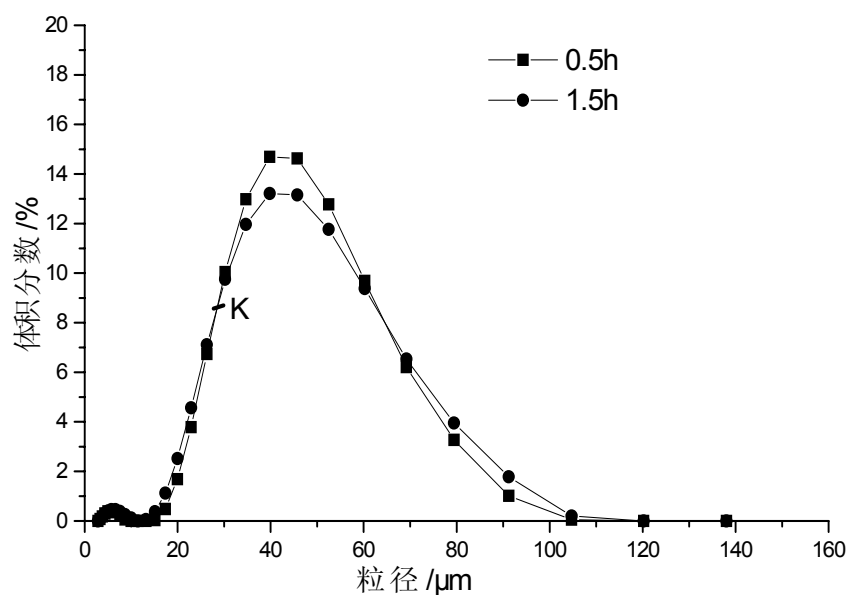


图3-3 表3-16中 0.5、1.5h粒度分布曲线

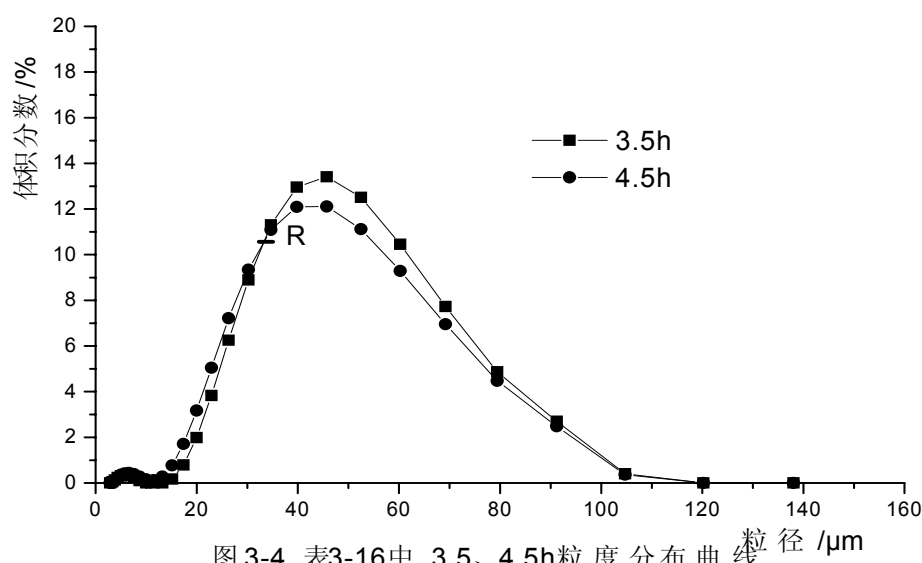


图 3-4 表3-16中 3.5、4.5h粒度分布曲线

由图 3-3 与图 3-4 可见，相邻两时间的晶粒粒度分布曲线在小粒径方向都发生了交叉，交叉点分别为 K、R。这类有交叉的相邻两时刻的粒度分布曲线在附聚动力学研究中有重要的应用价值，将在后面的微观附聚过程动力学讨论中进行分析。

3.3.5 种分体系中一定粒径的分布随时间变化的实验数据分析

种分体系中任一晶粒粒径的分布随时间变化 ($N(r) \sim t$) 的关系曲线可以根据任一个粒度分布实验数据表求得。($N(r) \sim t$) 的关系曲线有如下几种类型。

(1) 粒度分布实验数据表中没有“小岛区”存在, 如表 3-1 所示时 ($N(r) \sim t$) 的关系曲线有如图 3-5、图 3-6、图 3-7 等类型。

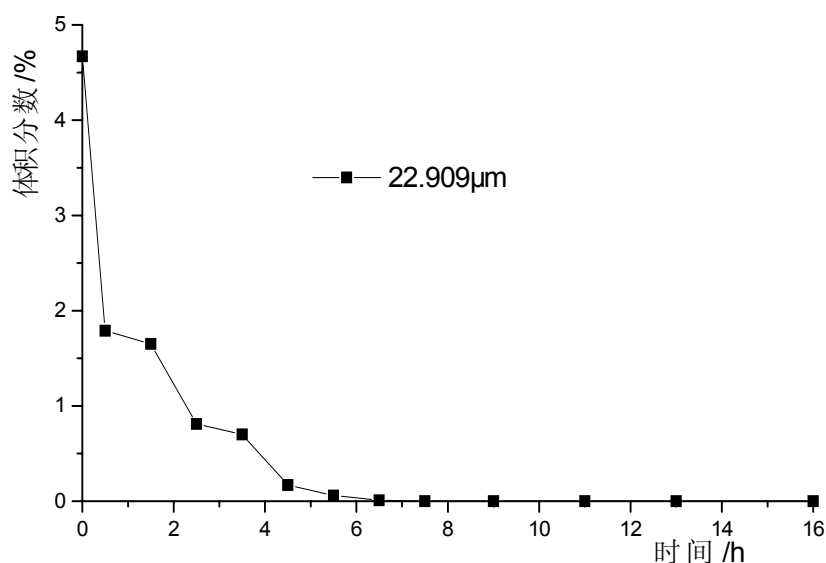


图3-5 表3-1中 22.909μm粒子随时间的分布曲线

图 3-5 表明, 在小粒径范围内, 任一粒径的粒子分布数随时间的变化呈递减趋势。

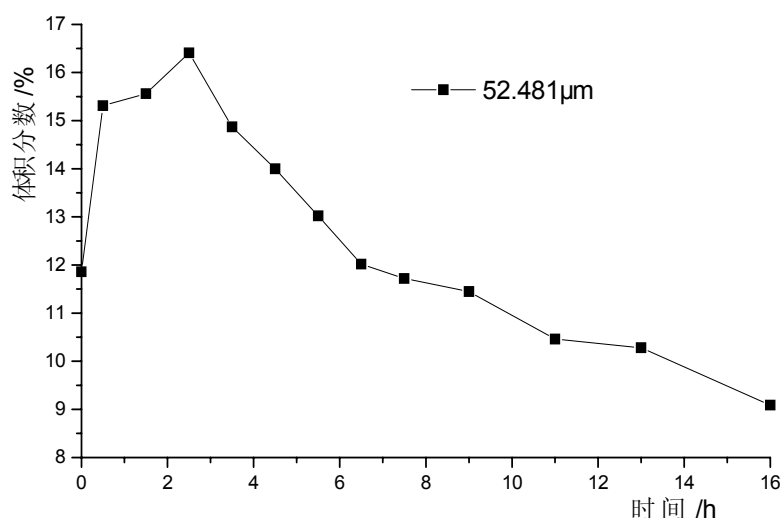


图3-6 表3-1中 52.481μm粒子随时间的分布曲线

图 3-6 表明, 在中粒径范围内, 任一粒径的粒子分布数随时间的变化先呈递增,

后呈递降趋势。

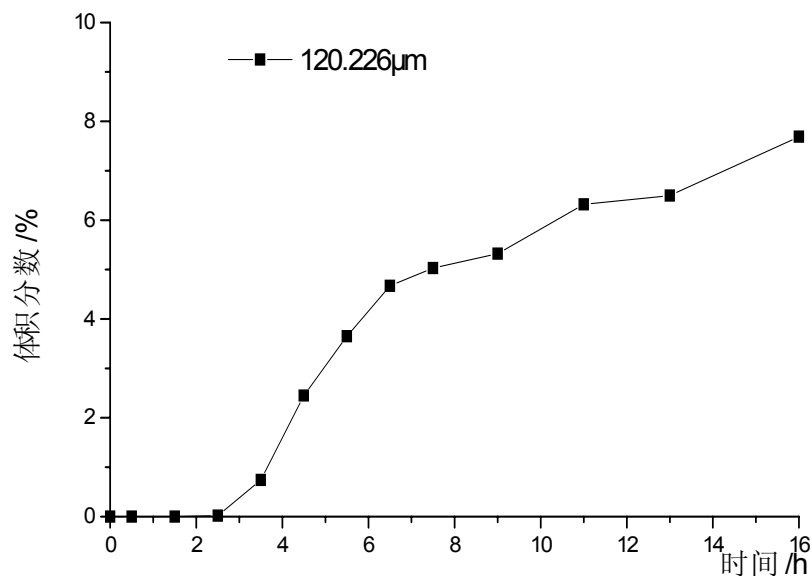


图3-7 表3-1中 120.226μm粒子随时间的分布曲线

图 3-7 表明，在大粒径范围内，任一粒径的粒子分布数随时间的变化呈递增趋势。

(2) 当粒度分布实验数据表中有“小岛区”存在，如表 3-8、表 3-9、表 3-10 所示时， $(N(r) \sim t)$ 的关系曲线有如下图 3-8、图 3-9、图 3-10 等类型。

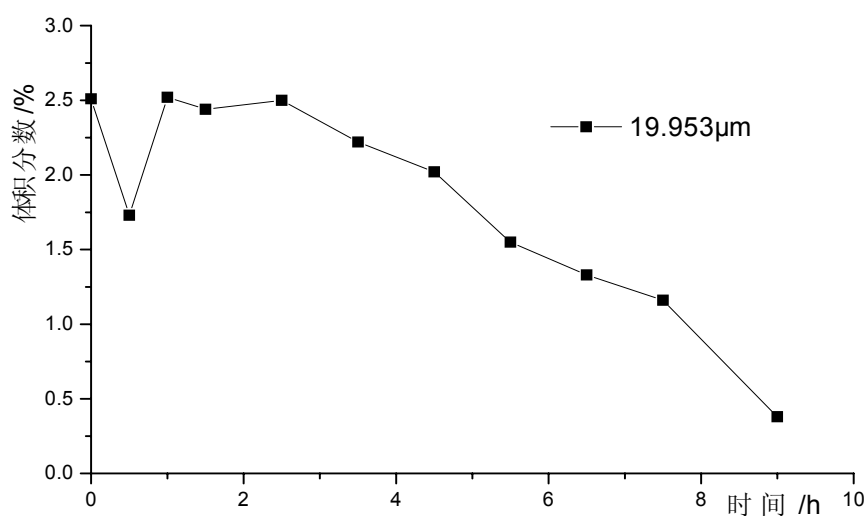


图3-8 表3-8中 19.953μm粒子随时间的分布曲线

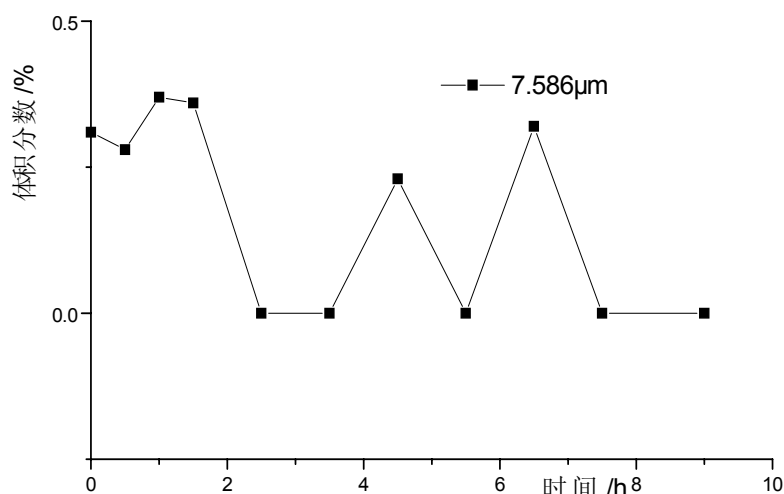


图3-9 表3-9中 7.586μm粒子随时间的分布曲线

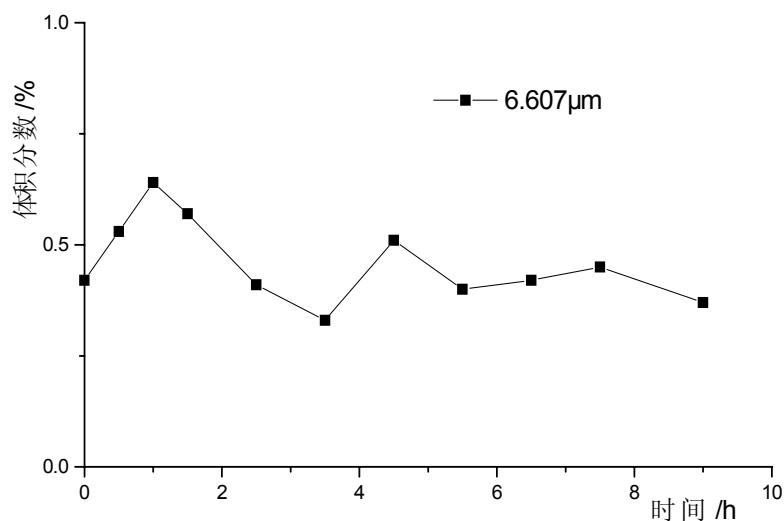


图3-10 表3-10中的 6.607μm粒子随时间的分布曲线

由图 3-8、图 3-9 和图 3-10 可见，在有“小岛区”存在情况下，任一粒径的粒子分布数随时间的递增或递减变化呈振荡趋势。

种分体系中在一定的粒径范围内，任一粒径粒子的粒子数随种分过程的进行会发生时大时小的振荡。这是因为任一粒径粒子均存在着其形成速率大小和消失速率大小之间的抗衡。任一粒径粒子的粒子数随时间的变化是一个含高阶多项式的微分方程式，如

$$\begin{aligned}\frac{dN(r)}{dt} &= \left[\frac{dN(r)}{dt}\right]_{\text{形成}} + \left[\frac{dN(r)}{dt}\right]_{\text{消失}} \\ &= f(N(r_1), N(r_2), N(r_3), \dots, N(r_i), k'_{\text{形成}}, k''_{\text{形成}}, k'''_{\text{形成}}, k'_{\text{消失}}, k''_{\text{消失}}, k'''_{\text{消失}})\end{aligned}$$

其初始条件和方程式中的参数值大小等的不同都有可能使其解（原函数 $N(r) \propto t$ ）呈现时大时小的振荡。关于种分过程或结晶过程中一定粒径粒子的粒子数随时间发生振荡的问题，是一个比较难的课题，有待今后深入探讨。

3.3.6 种分附聚过程中不同时刻样品的显微结构分析

对较高附聚温度（78℃），苛性比 $\alpha_K = 1.53$ ，苛性碱浓度 142g/L，种子量 60g/L，搅拌速度 100r/min^{-1} 的实验过程的部分样品进行了显微结构分析，见图 3-11～图 3-17 所示。

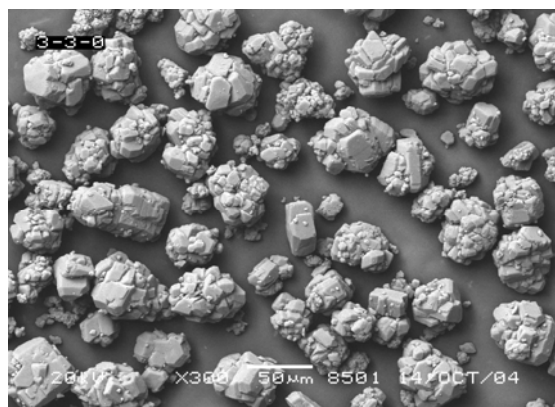


图 3-11 晶种的 SEM 照片

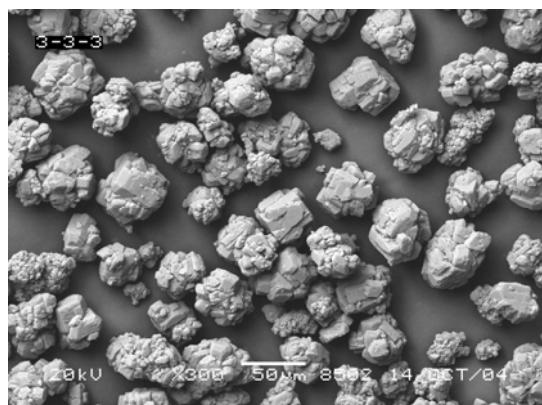


图 3-12 附聚 2.5 小时产品的 SEM 照片

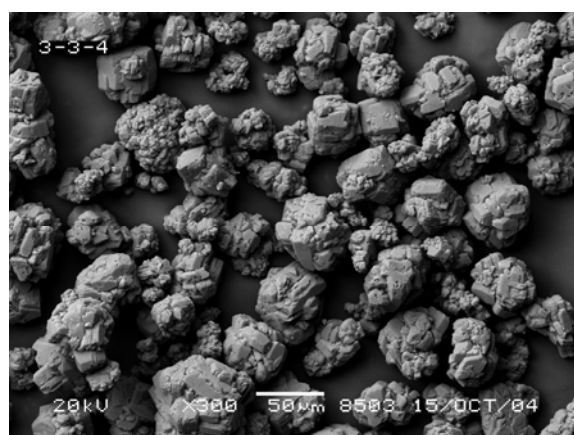


图 3-13 附聚 3.5 小时产品的 SEM 照片

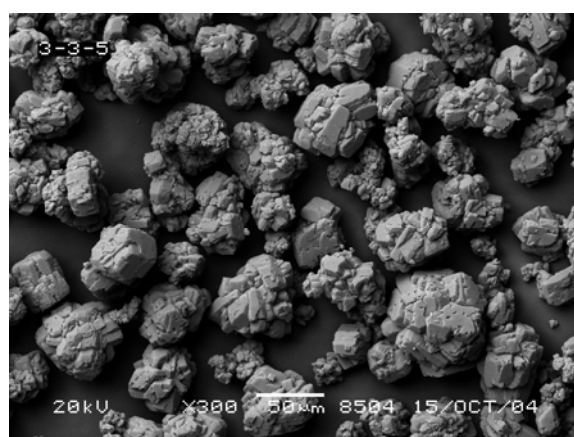


图 3-14 附聚 4.5 小时产品的 SEM 照片

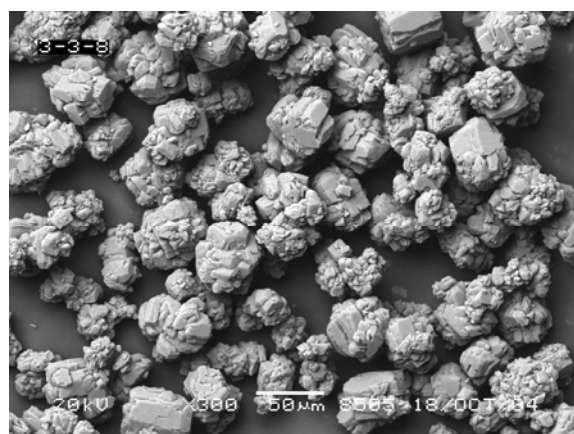


图 3-15 附聚 7.5 小时产品的 SEM 照片



图 3-16 附聚 9 小时的 SEM 照片(放大 300 倍)



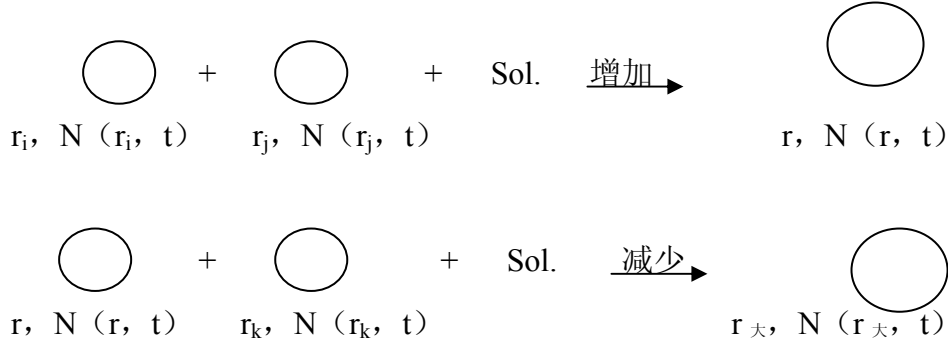
图 3-17 附聚 9 小时的 SEM 照片(放大 500 倍)

从图中可以看出,晶种的粒度小于 $45\mu\text{m}$ 的细粒子较多。附聚 2.5 小时后,细粒径的颗粒数减少。随附聚时间的延长,照片中细粒子的数目进一步减少。经过附聚的氢氧化铝是由很多细小晶粒紧密粘结和包裹在一起,也有小晶粒镶嵌于大晶粒之间。这些颗粒是多晶体,其表面比较平坦,呈浑圆形。这些粗晶粒中的小晶粒晶面是相互交错的,晶面间叠合角度较小 ($< 60^\circ$),同时避免了在粗晶粒中生成大块的片状晶体。附聚 9 小时后所得的附聚产品中粒径大于 $45\mu\text{m}$ 的粒子数增多,构成粗晶粒的小单晶的粒度一般小于 $20\mu\text{m}$ 。根据第二章中有限元模型的静力分析结构,上述显微结构的氢氧化铝强度较高。可以推断,在有足够小粒径粒子的情况下,较高的附聚温度仍然存在较好的附聚效果,可以获得高强度砂状氧化铝。

另外,从以上的 SEM 照片还可以看出,晶种中略大粒径的粒子并非不能参与附聚,在附聚过程中,也可以继续和细小晶粒粘结而变为更大的颗粒。

3.3.7 微观附聚过程动力学研究

附聚的微观过程是指种分体系在任一时刻,在彼此能发生附聚的粒径范围内,任一粒径粒子的存在决定于该种粒子的形成和消失,其数目的变化决定于形成速率和消失速率。相应的机理可用如下图式表达。



相应的速率方程式为

$$\frac{dN(r,t)}{dt} \propto \left\{ \left[\frac{dN(r,t)}{dt} \right]_{\text{增加}} + \left[\frac{dN(r,t)}{dt} \right]_{\text{减少}} \right\} \quad (3-1)$$

$$\left[\frac{dN(r,t)}{dt} \right]_{\text{增加}} = \sum k_{\text{增加}} N(r,t) \cdot N(r_j < r, t) \cdot \left(\frac{\alpha_K}{\alpha_{K,eq}} \right) \quad (3-2)$$

$$-\left[\frac{dN(r,t)}{dt} \right]_{\text{减少}} = \sum k_{\text{减少}} N(r,t) \cdot N(r_k < r_{\text{标志}}, t) \cdot \left(\frac{\alpha_K}{\alpha_{K,eq}} \right) \quad (3-3)$$

(3-3) 式中 $r_{\text{标志}}$ 为表 3-1~表 3-16 中宏观附聚过程标志线的晶粒粒径。从理论上根据公式 (3-2) 和 (3-3) 具体计算粒子的形成(增加)速率和消失(减少)速率比较困难。为了进行微观附聚动力学研究,可以利用相邻两时间(t_1 和 t_2) 的晶粒粒度分布曲线,以曲线交叉点为界划分为粒子数增加区域和粒子数减少区域,并假定各区域处于不平衡的微观附聚过程状态。因此可以采用差分法计算出,某粒径粒子在一定条件下的形成(增加)速率和消失(减少)速率的具体数值,计算公式为

$$\left[\frac{dN(r,t)}{dt} \right]_{\text{增加}} \propto \left\{ \frac{N(r,t_2) - N(r,t_1)}{t_2 - t_1} \right\}_{r > r_{\text{交叉}}} \quad (3-4)$$

$$\left[\frac{dN(r,t)}{dt}\right]_{\text{减少}} \propto \left\{ \frac{N(r,t_2) - N(r,t_1)}{t_2 - t_1} \right\}_{r < r_{\text{交叉}}} \quad (3-5)$$

为了求得一定条件下的微观动力学参数 $k_{\text{增加}}$ 和 $k_{\text{减少}}$ ，需要读取相应条件下的各种粒径的粒子数数据，并计算出相应条件下的某粒径粒子的形成（增加）速率和消失（减少）速率的具体数值，并且需要求解相应条件下的线性代数方程组或超定方程组以求得动力学参数。

若利用表 3-2 的数据转换成粒数（度）分布数据，如图 3-11 所示，并求出几个选定粒径下的粒数分布值，如表 3-19 所示。

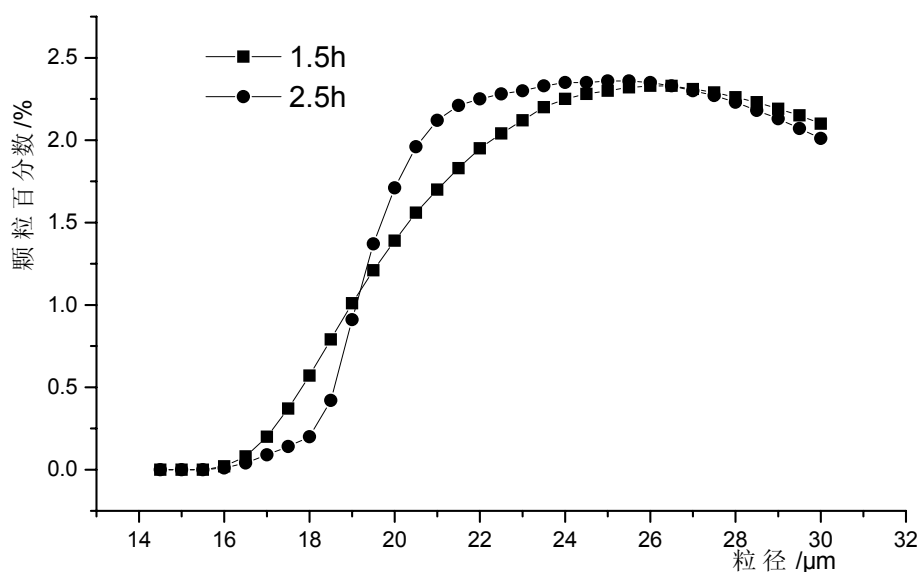


图 3-11 表 3-2 中 1.5h、2.5h 的粒度分布

表 3-19 相邻时间任选粒径的粒度分布值

r		$r < r_{\text{交叉}}$			$r > r_{\text{交叉}}$		
		r_{i-1}	r_i	r_{i+1}	r_{j-1}	r_j	r_{j+1}
% (N)	t_1	0.37	0.57	0.79	1.7	1.83	1.95
	t_2	0.14	0.20	0.42	2.12	2.21	2.25

根据表 3-19 数据，采用差分法可以计算出某粒径粒子的形成（增加）速率或消失（减少）速率的具体数值。当 $r \leq r_{\text{交叉}}$ 时， $N(r)$ 的减少速率远大于其增加速率， $N(r)$ 呈减少，其总速率按差分法可得

$$-\left[\frac{dN(r_{i-1})}{dt}\right]_{\text{减少}} = \frac{[N(r_{i-1})]_{t_1} - [N(r_{i-1})]_{t_2}}{t_2 - t_1} = \frac{0.37 - 0.14}{2.5 - 1.5} = 0.23N_T / h^{-1} \quad (3-6-a)$$

$$-\left[\frac{dN(r_i)}{dt}\right]_{\text{减少}} = \frac{0.57 - 0.20}{2.5 - 1.5} = 0.37N_T / h^{-1} \quad (3-6-b)$$

$$-\left[\frac{dN(r_i)}{dt}\right]_{\text{减少}} = \frac{0.79-0.42}{2.5-1.5} = 0.37N_T / h^{-1} \quad (3-6-c)$$

当 $r \geq r_{\text{交叉}}$ 时, $N(r)$ 的增加速率远大于其减少速率, $N(r)$ 呈增加, 其总速率按差分法可得

$$\left[\frac{dN(r_{j-1})}{dt}\right]_{\text{增加}} = \frac{[N(r_{j-1})]_{t_2} - [N(r_{j-1})]_{t_1}}{t_2 - t_1} = \frac{2.12-1.7}{2.5-1.5} = 0.42N_T / h^{-1} \quad (3-6-d)$$

$$\left[\frac{dN(r_j)}{dt}\right]_{\text{增加}} = \frac{2.21-1.83}{2.5-1.5} = 0.38N_T / h^{-1} \quad (3-6-e)$$

$$\left[\frac{dN(r_{j+1})}{dt}\right]_{\text{增加}} = \frac{2.25-1.95}{2.5-1.5} = 0.40N_T / h^{-1} \quad (3-6-f)$$

3.3.8 附聚效率的表达和计算

附聚效率的表达方式一直是多种多样^[55], 从本质上考虑应区分为宏观附聚效率和微观附聚效率两种。如果以宏观附聚标志线为界, 可以计算出到某一时刻小粒径粒子总数目的减少和大粒径粒子总数目的增加, 即

$$\text{粒子数目总减少}/N_t = \left[\int_{2\mu m}^{r_{\text{标志}}} \phi dr \right]_{t_0} - \left[\int_{2\mu m}^{r_{\text{标志}}} \phi dr \right]_t \quad (3-7)$$

$$\text{粒子数目总增加}/N_t = \left[\int_{r_{\text{标志}}}^{150\mu m} \phi dr \right]_t - \left[\int_{r_{\text{标志}}}^{150\mu m} \phi dr \right]_{t_0} \quad (3-8)$$

根据公式 (3-7)、(3-8) 只要计算出, 从开始到某一时刻小粒径粒子总数目的减少和大粒径粒子总数目的增加, 而且认定体系的总粒子数变化不大, 就可以很容易地求得宏观附聚效率, 宏观附聚效率的表达式为

$$\eta = \frac{\text{总减少}}{\text{总粒子数目}(t_0)} \quad (3-9)$$

$$\eta = \frac{\text{总增加}}{\text{总粒子数目}(t_0)} \quad (3-10)$$

根据实验数据具体计算宏观附聚效率时, 应先将体积分布数转换成粒数分布数, 如表 3-1 数据经过转换以后可得表 3-20。

表 3-20 不同粒径晶粒的粒度分布（体积分数）随时间变化

粒径范围	晶种	0.5h	1.5h	2.5h	3.5h	4.5h	5.5h	6.5h	7.5h	9h	11h	13h	16h
2.884	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.311	9.46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.802	18.75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4.365	17.42	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.012	15.99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5.754	12.26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6.607	7.78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7.586	4.63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8.71	1.74	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11.482	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13.183	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15.136	0.22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17.378	0.65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19.953	1.19	3.34 ↑	3.27 ↓	0.8 ↓	0.76 ↓	0	0	0	0	0	0	0	0
22.909	1.64	8.07 ↑	7.75 ↓	5.3 ↓	5.3 ↓	2.02 ↓	0.31 ↓	0	0	0	0	0	0
26.303	1.86	15.2 ↑	14.69 ↓	11.35 ↓	11.13 ↓	7.05 ↓	3.97 ↓	2.48 ↓	2.11 ↓	1.23 ↓	0.42 ↓	0.45 ↑	0
30.2	1.81	18.21 ↑	17.84 ↓	16.37 ↓	15.46 ↓	13.36 ↓	9.94 ↓	7.38 ↓	6.91 ↓	6.26 ↓	4.51 ↓	4.59 ↑	2.61 ↓
34.674	1.53	18.25 ↑	18.14 ↓	18.36 ↑	17.12 ↓	16.24 ↓	14.72 ↓	13.63 ↓	13.22 ↓	12.62 ↓	10.33 ↓	10.26 ↓	7.6 ↓
39.811	1.15	15.09 ↑	15.28 ↑	16.97 ↑	16.03 ↓	16.92 ↑	16.97 ↑	16.37 ↓	16.15 ↓	15.91 ↓	14.93 ↓	14.8 ↓	13.57 ↓
45.709	0.76	10.58 ↑	10.92 ↑	13.25 ↑	13.04 ↓	15 ↑	16.4 ↑	16.82 ↑	16.83 ↑	16.99 ↑	16.95 ↑	16.82 ↓	16.37 ↓
52.481	0.44	6.29 ↑	6.64 ↑	8.82 ↑	9.34 ↑	11.69 ↑	13.74 ↑	14.79 ↑	14.99 ↑	15.41 ↑	16.21 ↑	16.14 ↓	16.76 ↑
60.256	0.23	3.15 ↑	3.41 ↑	5.03 ↑	5.93 ↑	8.08 ↑	10.16 ↑	11.44 ↑	11.75 ↑	12.26 ↑	13.49 ↑	13.49 —	14.76 ↑
69.183	0.09	1.3 ↑	1.45 ↑	2.42 ↑	3.31 ↑	4.95 ↑	6.65 ↑	7.85 ↑	8.16 ↑	8.64 ↑	9.9 ↑	9.96 ↑	11.41 ↑
79.433	0.04	0.43 ↑	0.5 ↑	0.96 ↑	1.62 ↑	2.7 ↑	3.88 ↑	4.79 ↑	5.06 ↑	5.42 ↑	6.46 ↑	6.54 ↑	7.84 ↑
91.201	0.01	0.08 ↑	0.1 ↑	0.3 ↑	0.69 ↑	1.28 ↑	1.97 ↑	2.58 ↑	2.76 ↑	2.99 ↑	3.72 ↑	3.79 ↑	4.75 ↑
104.713	0	0.01 ↑	0.02 ↑	0.05 ↑	0.21 ↑	0.53 ↑	0.89 ↑	1.21 ↑	1.32 ↑	1.45 ↑	1.88 ↑	1.94 ↑	2.55 ↑
120.226	0	0	0	0	0.06 ↑	0.15 ↑	0.29 ↑	0.48 ↑	0.54 ↑	0.6 ↑	0.82 ↑	0.86 ↑	1.17 ↑
138.038	0	0	0	0	0	0.03 ↑	0.1 ↑	0.14 ↑	0.16 ↑	0.18 ↑	0.27 ↑	0.29 ↑	0.46 ↑
158.489	0	0	0	0	0	0	0	0.03 ↑	0.04 ↑	0.04 —	0.08 ↑	0.09 ↑	0.13 ↑
181.97	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03 ↑
苛性比		1.54	1.55	1.59	1.67	1.67	1.75	1.77	1.76	1.8	1.86	1.9	1.96

实验条件：附聚温度 78℃ 苛性碱浓度 142g.L⁻¹ 苛性比 1.53 种子比 0.25 搅拌速度 100r.min⁻¹

由于体积分布数和粒数分布数所表示的分布都是微分分布，不是积分分布，根据表 3-18 以附聚标志线为准，采用求积技术，可求出种分体系中零时刻（即

晶种) 粒径小于 $17.378 \mu\text{m}$ 的粒子总数为 $89.26\%N_T(t_0)$; 经过 3.5 小时后粒径小于 $45.709 \mu\text{m}$ 的粒子总数为 $78.84 N_T(t_i)$ 。由于种分体系的总粒子数极大, 当附聚过程或成核过程发生, 以及产品输出时, 所导致的体系的总粒子数变化, 相对而言可以认为是很小。所以, 对于种分体系可以认定, 在任何时刻都近似遵守粒子数守恒。对于种分过程中的每次取样, 也认定所取样品的粒子总数相近, 因此就有 $N_T(t_0) = N_T(t_i)$ 。所以, 3.5 小时后的宏观附聚效率为

$$\eta = \left\{ \left[\int_{2\mu\text{m}}^{r_{\text{标志}}} \phi dr \right]_{t_0} - \left[\int_{2\mu\text{m}}^{r_{\text{标志}}} \phi dr \right]_t \right\} \times N_T(t_i) / N_T(t_0) = 0.893 - 0.788 = 0.105$$

在此求得的宏观附聚效率, 是根据实验数据所得的实际测定的宏观附聚效率, 严格讲, 同种分体系的真实的宏观附聚效率是有区别的。

对某一粒径的粒子, 如果以其形成速率和消失速率来表达附聚效率, 则微观附聚效率的表达式为

$$\eta = \frac{\left[\frac{dN(r, t)}{dt} \right]_{\text{减少}} + \left[\frac{dN(r, t)}{dt} \right]_{\text{增加}}}{N(r, t)} \quad (3-11)$$

根据公式 (3-11), 只要求得了某一粒径的粒子的形成速率和消失速率及其粒子数, 就可以获得某一粒径粒子的微观附聚效率, 实际上比较难。

3.3.9 附聚长大和径向长大的氢氧化铝的强度对比

图 3-18 为澳大利亚某氧化铝厂通过二段法生产的氧化铝, 从图中可以看出, 氧化铝颗粒主要为细晶粒附聚而成, 强度高, 其平均的磨损指数为 9.8%。图 3-19 为国内某氧化铝厂通过一段法生产的氧化铝, 其氧化铝颗粒主要为径向长大, 强度差, 其平均磨损指数高达 32.4%。由此可知, 粒径大致相当的氧化铝, 由于颗粒长大方式不同, 其强度有较大的差异, 即通过附聚长大的氧化铝强度大于径向长大的氧化铝强度。

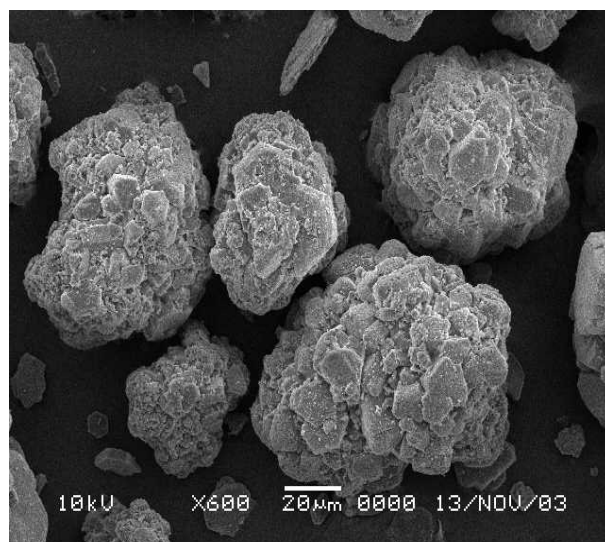


图 3-18 澳大利亚附聚长大氧化铝 AI 9.8



图 3-19 中国径向长大氧化铝 AI 32.4

3.4 本章小结

1. 采用模糊模式识别的方法，根据铝酸钠溶液附聚过程晶粒的粒度分布随时间的变化情况，结合氢氧化铝晶粒的显微结构分析，确定了宏观附聚过程的特征，发现：

(1) 在有足够小粒径粒子的情况下，较高的附聚温度和较高的 α_K 仍然存

在较好的附聚效果,此时附聚的氢氧化铝是由很多细小晶粒紧密粘结和包裹在一起,也有小晶粒镶嵌于大晶粒之间,晶面间叠合角度较小, 可以获得高强度砂状氧化铝;

(2) 附聚过程发生的粒径范围可能比较大,大粒径的粒子可以粘附小粒径的粒子,特别是在附聚过程的后期;

(3) 以附聚长大为主得到的砂状氢氧化铝强度比以径向长大为主得到的砂状氢氧化铝强度要高,因此合适附聚条件的控制是获得高强度砂状氧化铝的关键。

2. 通过分析种分体系相邻两时间的粒度分布数据,提出了附聚长大速率的计算方法;通过对微观附聚过程动力学研究,获得了附聚动力学参数的相对数值。

第四章 一水硬铝石生产高强度砂状氧化铝工艺实践 ——精液分流技术

4.1 前言

我国可用于氧化铝生产的铝土矿资源都是一水硬铝石型铝土矿,溶出条件较国外三水铝石或一水软铝石型铝土矿苛刻,溶出后得到的铝酸钠溶液碱浓度高、过饱和度低,在铝酸钠溶液结构、铝酸钠溶液分解及结晶行为等方面有别于国外的情况^[10,12,98~137],因此难于直接采用国际上成熟的拜耳法分解工艺生产砂状氧化铝。针对我国的资源特点及生产条件特点,研究开发有针对性的砂状氧化铝生产技术,是全面实现我国冶金级氧化铝产品砂状化,提升我国氧化铝工业在国际市场上竞争能力的重要前提^[14,138~155]。

根据第二、第三章的研究,氢氧化铝晶体的叠合及其显微结构、铝酸钠溶液种分过程氢氧化铝的附聚行为对氧化铝产品的强度有很大影响。因此,适当的氢氧化铝晶粒的显微结构及铝酸钠溶液种分过程氢氧化铝的附聚行为是获得高强度砂状氧化铝的关键。为了满足高强度砂状氧化铝所需的附聚条件与显微结构,本章通过对一水硬铝石高浓度生产砂状氧化铝附聚行为的研究,通过对实际生产浓度条件下二段法种分产品氢氧化铝晶粒显微结构、粒度和强度的变化规律研究,提出了“精液适度分流、较高温度较低固含附聚”的一水硬铝石高浓度精液分流生产砂状氧化铝技术,并进行了工业试验验证。

4.2 试验原理及方法

4.2.1 试验原料

种分原液取自中铝股份郑州研究院氧化铝试验厂(以下简称氧化铝试验厂)拜耳法精液,浓度: Al_2O_3 170 ± 5 g/l, N_K 150 ± 5 g/l, α_K 1.46~1.52,经过滤、分析,必要时根据要求进行调整。

晶种取自氧化铝试验厂,包括经分级机分级出来的粗种及细种产品,经粒度分布分析后,配制合格粒度分布种子待用。

实验室调整溶液成分用氢氧化铝取自试验厂产品,经洗涤过滤后烘干保存待用。分析纯氢氧化钠为天津第二化工厂生产。

4.2.2 试验方法

4.2.2.1 种分试验装置

种分试验采用单槽分解方式,水浴加热保温,水浴系统用循环水泵循环保证温度均匀。控温装置采用 AI-708P 程序智能温度调节器进行调节控温,控温精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。每个水浴系统安装四组分解槽,每槽独立用交流变频器进行调速,精度 2r/min 。

4.2.2.2 粒度分析

粒度筛分采用柳州探矿机械厂制造的 SDB—200 型顶击式标准筛振筛机,摆动次数 221 次/分,振击次数 147 次/分。

氢氧化铝湿式分级采用航空工业部第 504 厂生产的标准振动机,加装一套湿式分级设备,在水环境下对氢氧化铝颗粒进行粒度分级。

氢氧化铝粒度分布采用德国赛帕泰克公司生产的 Helos BF 激光粒度分析仪进行测试。

产品氢氧化铝的颗粒数采用 ELZONE-5382 型电敏粒度计数仪进行分析。

4.2.2.3 磨损指数测定

种分氢氧化铝产品经实验室小回转窑焙烧成氧化铝,采用磨损指数考察氧化铝的强度,所用设备为中铝股份郑州研究院制造的 AAMD II 型氧化铝磨损指数测定仪,氮气压力 0.4MPa 。

4.2.2.4 显微结构观察

氢氧化铝或氧化铝晶体的显微结构采用 JSM—6360LV 型扫描电子显微镜进行观察,最大观察倍数为 30 万倍。

4.2.2.5 附聚试验

根据试验要求,取氧化铝试验厂晶种及产品,进行粒度分布分析后,用湿式分级机将晶种或产品分级,洗涤过滤后进行分析,然后根据要求配制不同粒度分布的晶种,用干燥器保存待用。

种分原液自氧化铝试验厂取回后,经过滤、分析,符合要求即可使用,控制 $\alpha_K 1.46 \sim 1.54$ 。 α_K 低于 1.46,则加氢氧化钠调整, α_K 高于 1.54,则煮沸加氢氧化铝,待其溶解后过滤、分析,调整浓度至合适待用。

将准备好的溶液按体积要求加入已升温至所需温度的分解槽中,经过一段时间后测量分解槽内溶液温度,达到温度后,加入晶种,开动搅拌调整至所需转速,

设定控温程序并运行。

分解到终点后，停止搅拌，用移液管量取溶液，过滤后送样分析。然后取出分解槽，将浆液全部过滤，洗涤烘干。将烘干产物或产品用三维混样机混匀，取样进行粒度分析及必要的显微结构观察。

根据工业生产实际情况，附聚效率按以下公式计算：

$$\eta_{\text{附}} = \frac{A-B}{A} \times 100\%$$

其中：A—附聚前种子氢氧化铝中某粒级粒子含量（重量百分比）

B—附聚产物氢氧化铝中对应粒级粒子含量（重量百分比）

4.2.2.6 循环试验

取氧化铝试验厂种子及产品，进行粒度分布分析后，用湿式分级机将种子或产品分级，洗涤过滤后进行分析，然后根据要求配制附聚段和长大段不同种子待用，用干燥器保存。

种分原液自试验厂取回后，经过滤、分析，符合要求即可使用，不符合成分要求加氢氧化钠或者氢氧化铝调整至要求范围内。要求范围： $N_K 150 \sim 155 \text{ g/l}$ ， $\alpha_K 1.46 \sim 1.54$ 。

将准备好的溶液按体积要求加入已升温至所需温度的分解槽中，经过一段时间后测量分解槽内溶液温度，达到温度后，加入细种，开动搅拌调整至所需转速，设定控温程序并运行。待程序执行至一段末，准备二段种子并进行系统降温，待程序降温达到二段初温后，加入二段晶种。

分解到终点后，停止搅拌，用移液管量取溶液，过滤后送样分析。然后取出分解，浆液进行过滤和洗涤。取部分产物（出料）用湿式分级机分级，过滤洗涤后进行激光粒度分析。根据分析结果确定下一循环细种和粗种及本次循环产品的粒度分布，产品氢氧化铝粒度控制在 $-45 \mu\text{m}$ 含量小于10%，以保证产品氧化铝粒度达到砂状氧化铝要求。每一循环依次类推，最后完成多循环试验。

4.3 分解原液浓度对产品粒度和强度的影响研究

本研究采用 α_K 为1.48~1.52的工业铝酸钠溶液，调整氧化铝浓度分别为130、140、150、160、170和180 g/l。循环分解试验分解制度：分解初温76℃，时间4小时，均匀降温至74℃，然后急降温至65℃，经过36小时匀速降温至分解末的55℃。初始晶种经分级后分为细种和粗种，细种在分解初加入，粗种在降温至65℃时加入。其种子组成见表4-1。

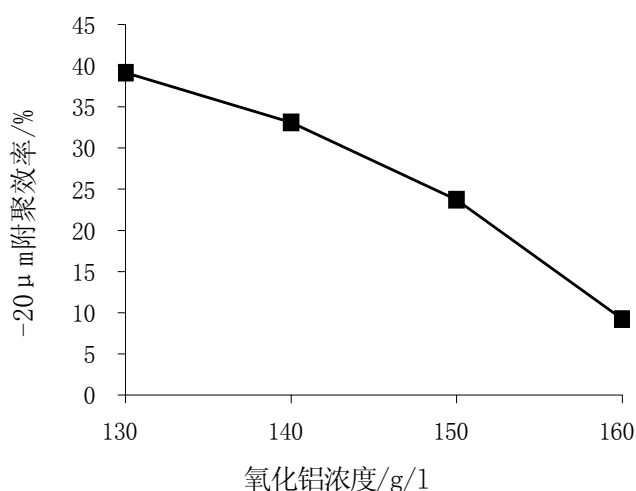
表 4-1 初始种子粒度组成

种子	-10 μm (%)	-20 μm (%)	-45 μm (%)	-75 μm (%)	-100 μm (%)	-150 μm (%)	中位径 (μm)
细种	2.87	9.38	40.03	89.73	98.63	100.00	50.13
粗种	1.49	2.88	13.04	58.49	89.88	99.60	70.36

4.3.1 分解原液浓度对附聚效率的影响

首先考察了不同浓度的分解原液对附聚效率的影响，氧化铝浓度分别为 130、140、150 和 160g/l，溶液 α_k 为 1.48。分解温度从 76℃ 分解 4 小时后降至 74℃，种子比为 0.2，晶种中 -20 μm 和 -45 μm 粒级含量分别为 11.42% 和 33.05%。

图 4-1 为 -20 μm 粒子的附聚效率与分解原液氧化铝浓度的关系。从图中可以看出，随着氧化铝浓度的提高，-20 μm 粒子附聚效率明显降低，附聚效率从氧化铝浓度为 130g/l 的 40% 的降至 160g/l 的 10%。

图 4-1 -20 μm 粒子附聚效率与氧化铝浓度关系

4.3.2 分解原液浓度对循环试验出料粒度和产品粒度的影响

考察了 130、140、150 和 160g/l 四个不同原液氧化铝浓度条件下，经过 18 次分解循环试验后系统出料氢氧化铝的 -20 μm 、-45 μm 粒子含量以及出料氢氧化铝的中位径随原液氧化铝浓度的变化规律。18 次循环各项数据的平均值与浓度

的变化关系见图 4-2。从图中可以看出-20 μm 粒子含量从 130g/l 的 2%到 160g/l 的 3.35%，-45 μm 粒子含量随原液氧化铝浓度的提高，其增加趋势更加明显，从 130g/l 时的 6.6%升高到 160g/l 时的 11.4%。系统出料中位径从 130g/l 时的 99 μm 降低到 160g/l 时的 85 μm 。

四个不同原液氧化铝浓度条件下，产品氢氧化铝中-45 μm 粒子含量第三个循环后都在 8%以下，18 次循环产品-45 μm 粒子平均含量都在 5%在下。图 4-3 为产品氢氧化铝-45 μm 粒子含量及中位径随氧化铝浓度变化的关系曲线。从图中可以看出，随着原液氧化铝浓度的提高，-45 μm 粒子平均含量增高；-20 μm 粒子含量随氧化铝浓度升高而增加，但趋势较缓，都在 2%以下；产品氢氧化铝的中位径随氧化铝浓度升高而降低较为明显，从 130g/l 时的 114.6 μm 降低到 160g/l 时的 98.4 μm 。

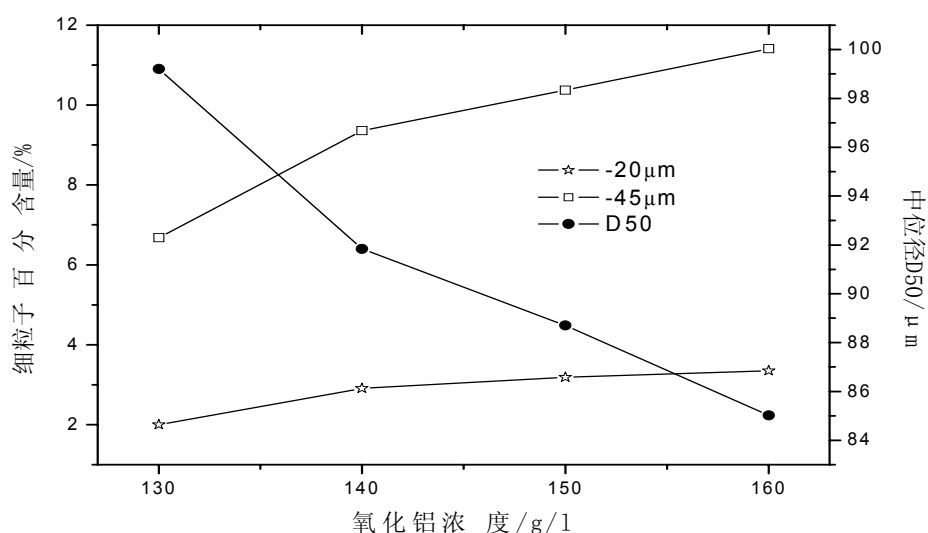


图 4-2 系统出料细粒子含量和中位径随原液氧化铝浓度变化

4.3.3 分解原液浓度对产品强度和晶体显微结构的影响

图 4-4~图 4-7 依次为氧化铝浓度 130、140、150 和 160g/l 时的工业铝酸钠溶液附聚产物氢氧化铝 (AH) 的扫描电镜显微结构照片。从照片对比可以看出，较低原液氧化铝浓度铝酸钠溶液的附聚产物中，颗粒均匀，附聚非常明显，且多为粒度相近的细小颗粒附聚在一起，无过多的未附聚小颗粒存在。随着浓度升高，未附聚的小颗粒越来越多，附聚体颗粒相对较小。

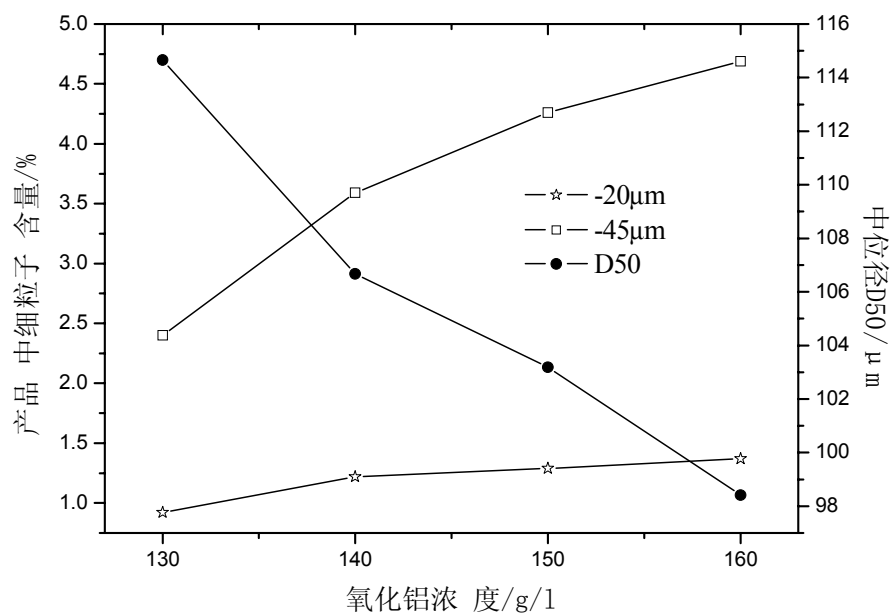


图 4-3 产品氢氧化铝细粒子含量和中位径随氧化铝浓度变化

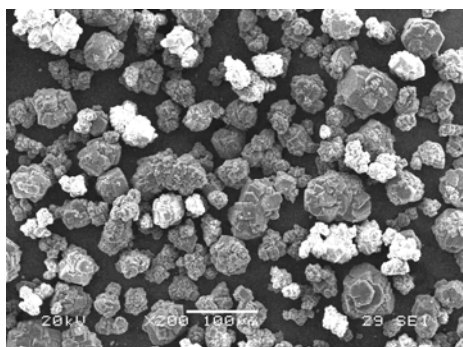


图 4-4 130g/l 附聚产物 AH

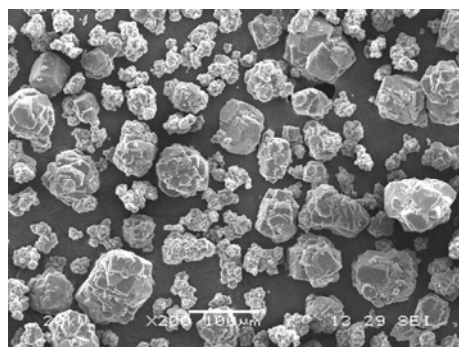


图 4-5 140g/l 附聚产物 AH

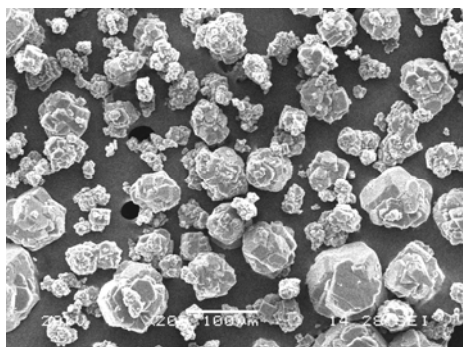


图 4-6 150g/l 附聚产物 AH

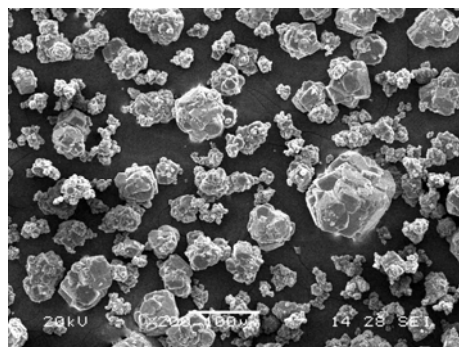


图 4-7 160g/l 附聚产物 AH

图 4-8—图 4-11 分别为原液氧化铝浓度 130、140、150 和 160g/l 时的第 14 次循环试验产品氢氧化铝 (AH) 的晶体显微结构。从图中可以看出原液氧化铝浓度较低时, 其产品氢氧化铝颗粒中的晶粒较细小; 原液氧化铝浓度较高时, 其产品氢氧化铝颗粒中晶粒粒度稍大, 对强度提高不利。

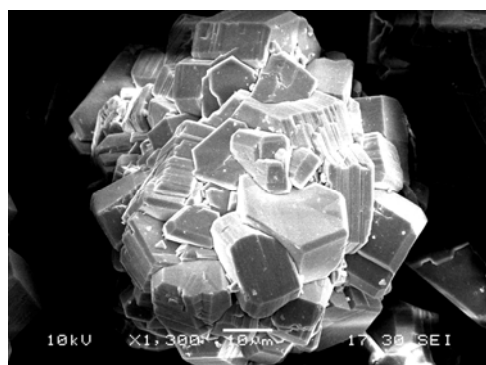


图 4-8 130g/l 循环试验产品 AH

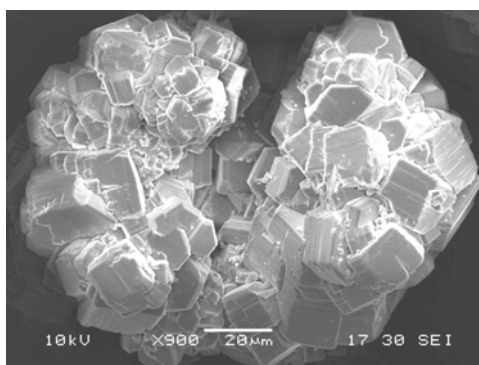


图 4-9 140g/l 循环试验产品 AH

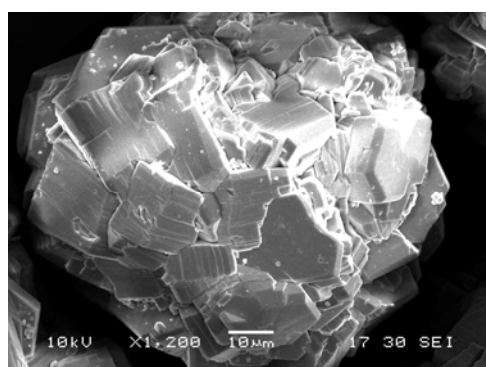


图 4-10 150g/l 循环试验产品 AH

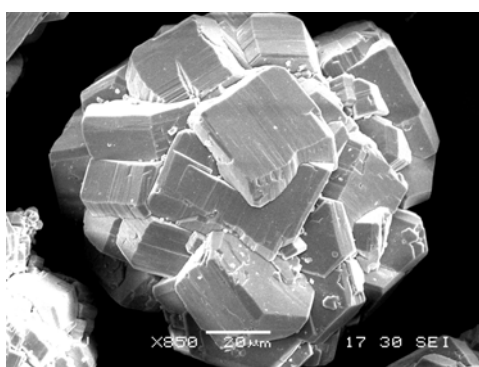


图 4-11 160g/l 循环试验产品 AH

原液氧化铝浓度为 130、140、150 和 160g/l 条件下, 循环试验共进行了 17 次, 晶种经实验室小窑焙烧后得到的氧化铝磨损指数为 52%, 四个溶液浓度条件下, 产品氧化铝磨损指数在第 7 次循环试验后均降到 30%以下, 第 8 次到 17 次的产品氧化铝磨损指数均在 21%-23.5%之间。

为了进一步考察原液氧化铝浓度对产品强度的影响, 进行了氧化铝浓度为 160、170 和 180g/l 的循环试验。8 次循环试验氧化铝的磨损指数平均值分别为 19.9%、24.3%和 34.9%。说明在 160-180g/l 这一原液氧化铝浓度范围内, 随原液中氧化铝浓度升高, 产品氧化铝的强度变差。

4.3.4 浓度对分解率及溶液产出率的影响

通过对不同浓度的铝酸钠溶液分解循环试验数据的统计发现,在分解条件相同时,分解率随原液氧化铝浓度升高而降低,且浓度越高,降低的幅度越大;产出率随原液氧化铝浓度的升高而增加,但浓度越高,增加的幅度越小。分解率和产出率随着原液氧化铝浓度变化的影响规律见图 4-12 所示。

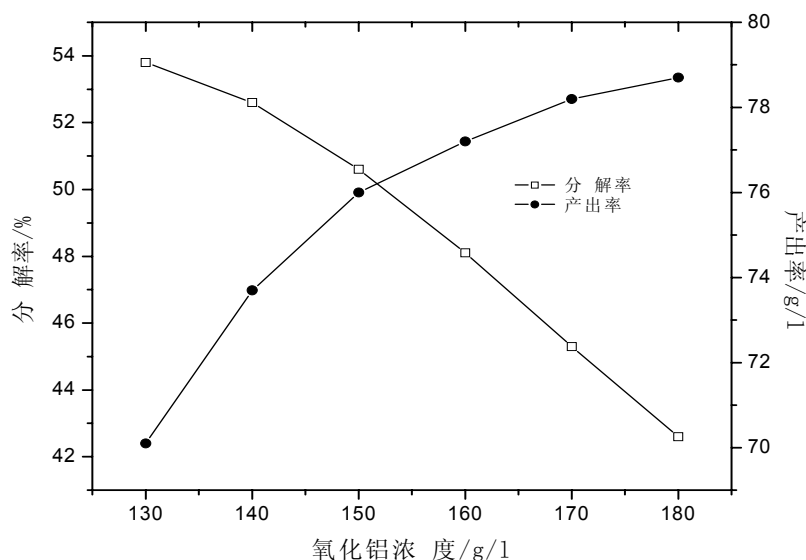


图 4-12 分解率与产出率随原液氧化铝浓度变化

综上所述,通过对种分原液氧化铝浓度对铝酸钠溶液附聚效率、种分循环试验出料粒度和产品粒度、氢氧化铝产品强度和晶体显微结构、分解率和溶液产出率等影响的系统研究,发现种分系统出料氢氧化铝及产品氢氧化铝中细粒子含量随种分原液氧化铝浓度升高而升高;原液氧化铝浓度低有利于细颗粒的附聚,其循环试验产品颗粒中晶粒相对较小,产品氧化铝强度较好;种分原液氧化铝浓度越高,产品氧化铝强度越低;分解率随原液氧化铝浓度升高而降低,且浓度越高,降低的幅度越大;产出率随原液氧化铝浓度的升高而增加,但浓度越高,增加的幅度越小。

4.4 高浓度溶液种分循环试验研究—精液分流技术

4.4.1 精液分流技术

4.4.1.1 精液分流技术提出的依据

我国可用于氧化铝生产的铝土矿资源都是一水硬铝石型铝土矿,溶出条件较国外三水铝石或一水软铝石型铝土矿苛刻,溶出后得到的铝酸钠溶液碱浓度高、

过饱和度低,在铝酸钠溶液结构、铝酸钠溶液分解及结晶行为等方面有别于国外的情况,难于直接采用国际上成熟的拜耳法分解工艺生产砂状氧化铝。

根据第二章的研究结果,氢氧化铝(或氧化铝)界面破坏主要由于正应力导致,且氢氧化铝晶体界面上靠近受力点一侧正应力较大,随着载荷的增大,将首先发生破坏,该位置是决定强度的关键部位;氢氧化铝晶粒强度与叠合面承受的应力状态密切相关,各种不同氢氧化铝晶体间叠合方式中,晶体底面与底面叠合时,氢氧化铝晶粒强度较高并随两个晶体间叠合面积的增大而增大;在晶粒缺口处有细粒子填充时,填充位置处于特定填充空间的晶粒整体强度最好;缺口越小,强度越好;在相同的缺口和填充粒子粒径的情况下,强度随填充粒子的增多而加强,且填充位置越靠近最佳位置越能改善晶粒强度;无论是大晶体还是小晶体的叠合,当氢氧化铝晶体间叠合角度在 $60^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 时,氢氧化铝晶粒所受应力最大,强度最差,砂状氧化铝工艺生产应避免该叠合形式;叠合的氢氧化铝晶体尺寸较小时,氢氧化铝晶粒所受应力较小,强度较好;叠合的氢氧化铝晶体尺寸较大($20\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$)时,叠合晶体尺寸越大,氢氧化铝晶粒所受应力越大,强度越差;大晶体间镶嵌有细小晶体的叠合方式形成氢氧化铝晶粒的强度较好,说明在晶体晶粒中需要有小的晶体作为填充。

根据第三章的研究结果,发现在有足够小粒径粒子的情况下,较高的附聚温度和较高的 α_K 仍然存在较好的附聚效果,此时附聚的氢氧化铝是由很多细小晶粒紧密粘结和包裹在一起,也有的镶嵌于晶粒之间,晶面间叠合角度较小,可以获得高强度砂状氧化铝;附聚过程发生的粒径范围可能比较大,大粒径的粒子可以粘附小粒径的粒子,特别是在附聚过程的后期;以附聚长大为主得到的砂状氢氧化铝强度比以径向长大为主得到的砂状氢氧化铝强度要高,因此合适附聚条件的控制是获得高强度砂状氧化铝的关键。

由于我国由一水硬铝石型铝土矿溶出得到的铝酸钠溶液碱浓度高, α_K 高,过饱和度低。由前述研究结论,要获得高强度砂状氧化铝,生产工艺条件的控制需要满足:有足够小粒径粒子存在;较高的附聚温度;如果在实际铝酸钠溶液种分过程中,使部分精液直接进入长大段,提高长大段的初始过饱和度,增加长大段的填充动力,增加细粒子的数量,加强附聚体颗粒的进一步粘结和填充,同时控制较高的分解温度,则可以达到改善产品氢氧化铝(氧化铝)强度的目的。为此,我们提出了精液分流技术。

4.4.1.2 循环试验条件

选择循环试验条件为附聚段温度选择 $76\sim 80^{\circ}\text{C}$; 附聚时间选择 4-6 小时; 附

聚段固含选择 70-80g/l ；长大段温度 63-53℃均匀降温，时间 42-44 小时。种分条件如表 4-2 所示。

表 4-2 循环试验工艺条件

编号	A-1		B-1	
	一段	二段	一段	二段
温度/℃	80~78	63~53	76~74	63~53
时间/hr	4~6	42~44	4~6	42~44
固含/g/l	80	400~420	80	400~500

4.4.2 精液不分流循环试验结果与讨论

实验室试验采用湿式筛分分离产品，根据系统出料粒度对产品粒度进行调整和控制，使产品氢氧化铝-45μm 百分含量符合砂状产品要求。A-1 和 B-1 完成 25 次循环后，其出料-45μm 含量分别平均为 12.0%和 10.8%，其体积中位径分别为 84.4μm 和 86.1μm。可以看出附聚温度为 80-78℃的 A-1 和附聚温度为 76-74℃的 B-1 粒度相当，都能使系统维持粒度平衡，并且产品达到砂状氧化铝要求。

试验 A-1 和 B-1 在起步晶种相同的条件下，经过 25 次循环其产品氧化铝磨损指数随着循环次数的变化如图 4-13 所示。前 14 次循环试验产品氧化铝的磨损指数都在较小范围内波动，相对稳定；15 次循环后，B-1 在稍高水平上波动，而 A-1 在稍低水平上波动。A-1 所有 25 次循环试验产品氧化铝磨损指数平均为 28.2%， B-1 循环试验产品氧化铝磨损指数平均值为 30.6%低，二者略有差别。

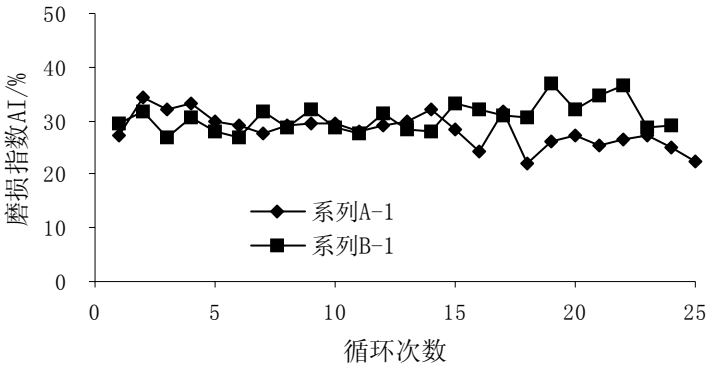


图 4-13 A-1、B-1 循环产品氧化铝磨损指数 AI 变化

4.4.3 精液分流循环试验结果与讨论

综合分析 A-1 和 B-1 精液不分流循环试验出料氢氧化铝粒度及产品氧化铝强度结果, A-1 产品氧化铝强度略优于 B-1。在砂状氧化铝要求的粒度范围内, 通过调整产品氢氧化铝的粒度分布, 可使系统粒度维持平衡, 产品氧化铝粒度符合砂状要求。

以 A-1 循环试验种分条件作为高浓度精液分流 A-2 的循环试验条件, 即附聚初温 80℃, 4 小时匀速降温到 78℃, 附聚结束。急降温到 63℃进入长大段, 经过 44 小时匀速降温到 53℃, 分解完毕。

实验室精液分流是将准备好的精液分成两部分, 分解开始加入大部分精液, 待附聚结束, 浆液经降温后, 再加入部分精液和长大段晶种。精液分流比例确定为 30%。

4.4.3.1 精液分流结果与讨论

A-2 精液分流共进行 25 次循环试验, 系统出料-45 μm 含量平均为 13.2%, 波动范围为 10-16.5%, 体积中位径平均 83.8 μm , 在 80-90 μm 之间波动。与不分流试验 A-1 相比, 分流出料粒度相当, 能使系统粒度在稳定的情况下生产出符合砂状氧化铝要求的产品。

图 4-14 为 A-2 与 A-1 循环试验产品氧化铝磨损指数随循环次数变化的曲线。可以看出, 前 7 个循环磨损指数逐渐下降, 从第 8 个循环磨损指数趋于稳定。第 8 循环到 25 循环 A-2 产品氧化铝的磨损指数平均为 20.3%, 比不分流 A-1 产品氧化铝的磨损指数 27.4%低 7.1%, 相对降低 25.7%。说明精液分流可以明显优化产品强度。

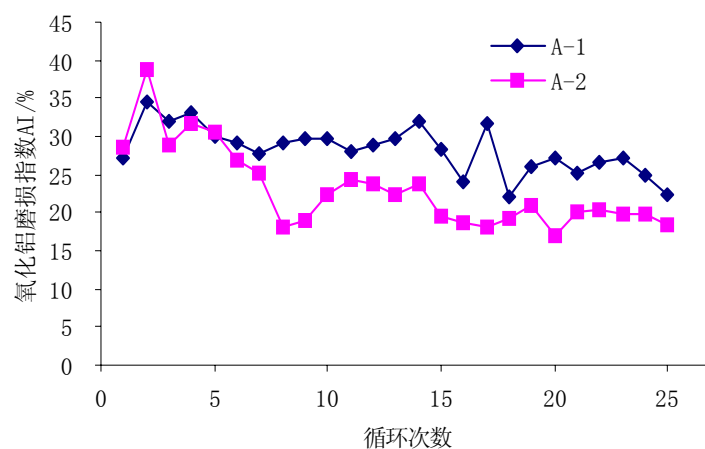


图 4-14 A-1、A-2 循环试验产品氧化铝磨损指数 AI 随循环次数变化

4.4.3.2 精液分流对分解率的影响

精液分流和不分流试验条件下, 分解率分别为 52.48%和 51.52% (平均值), 二者极为接近。由此看出精液分流不会对种分过程分解率造成明显影响。

4.4.4 产品显微结构

4.4.4.1 氢氧化铝产品显微结构

在高浓度二段种分生产氧化铝工艺中, 第一段为附聚段, 第二段为长大段, 当第一段经过附聚后的颗粒随浆液进入第二段后, 由于此时溶液过饱和度已经比较低, 不能对附聚体颗粒进行有效的粘结和填充, 影响产品氧化铝强度。

根据第二章中有限元模型的静力分析结果, 在同样的缺口和填充粒子粒径的情况下, 强度随填充粒子的增多而加强。采用精液分流技术, 使部分精液直接进入长大段, 提高长大段的初始过饱和度, 增加了细粒子的数量, 加强了附聚体颗粒的进一步粘结和填充, 以改善产品氧化铝的强度。图 4-15 为精液分流产品氢氧化铝电镜照片, 图 4-16 为精液不分流产品氢氧化铝晶粒显微结构照片。从图中可看出, 精液分流产品颗粒表面有细粒子的粘结和填充, 可使产品强度得到进一步提高。

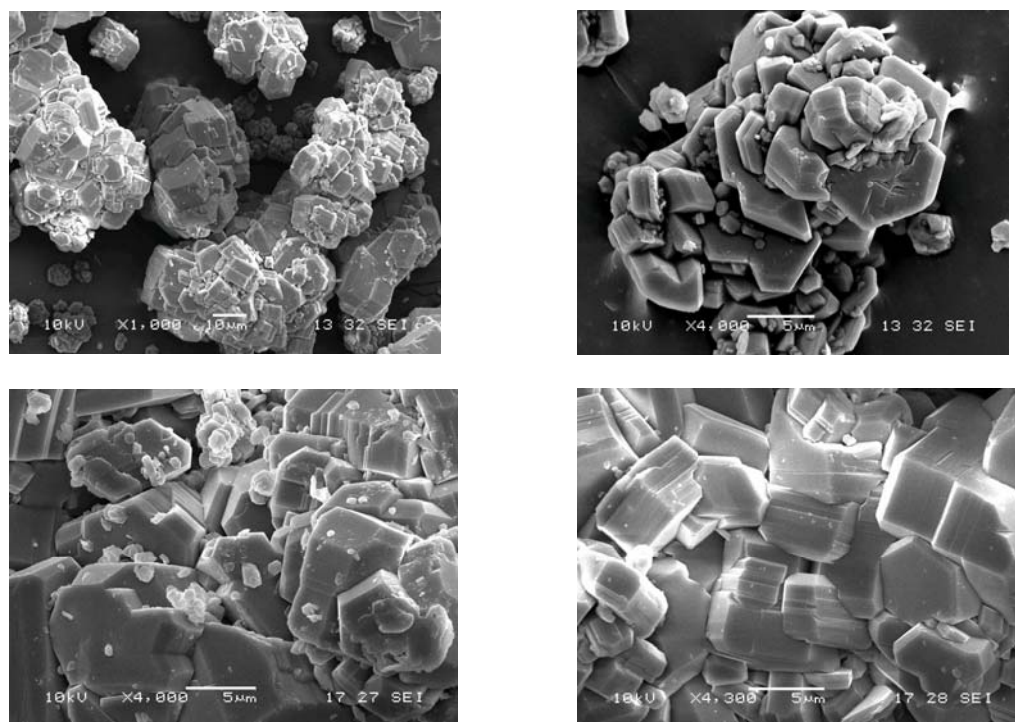


图 4-15 精液分流产品氢氧化铝显微结构

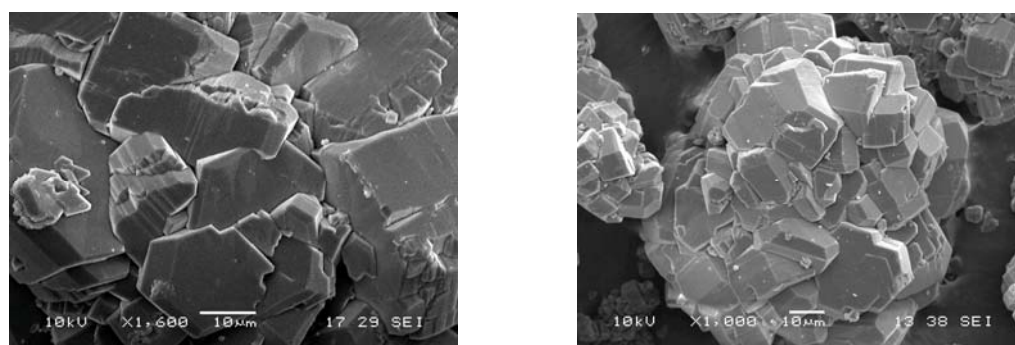


图 4-16 精液不分流产品氢氧化铝显微结构

4.4.4.2 氧化铝产品显微结构

图 4-17 为实验室精液分流试验得到的氢氧化铝经实验室小回转窑焙烧后氧化铝的扫描电镜照片，其氧化铝磨损指数为 20%，图中可以看出构成的晶粒粒度比较小。

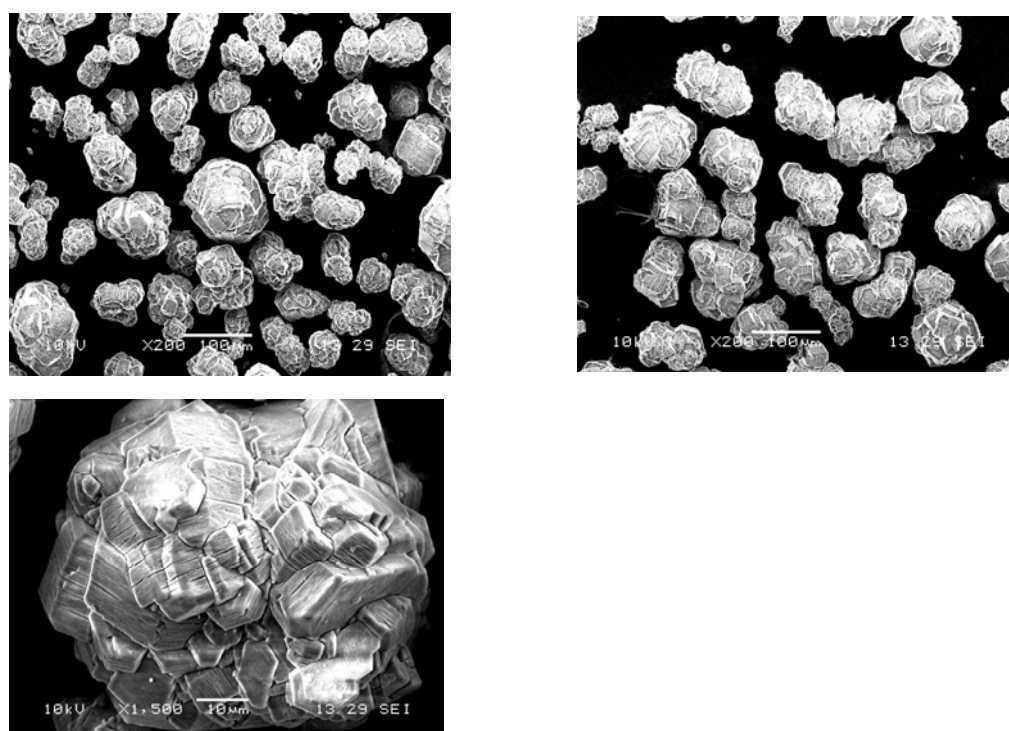


图 4-17 精液分流氧化铝产品显微结构

综上所述,针对一水硬铝石矿拜耳法溶出得到的高浓度铝酸钠溶液,采用精液分流的种分技术,能够成功生产出砂状氧化铝。产品氧化铝粒度较粗,分布合理,强度较高。种分系统出料氢氧化铝粒度-45 μm 可以在稳定在 10~16%之间,经小窑焙烧得到的产品氧化铝粒度-45 μm 和-20 μm 分别为 8~11%和 2%以下,磨损指数可以达到 20%左右。微观形貌分析表明,产品氢氧化铝和氧化铝颗粒形貌较好,是以附聚长大为主的多晶体颗粒而非晶体径向长大,产品颗粒的晶粒小,因而氧化铝强度较高。

4.5 精液分流技术的工业试验研究

为了在实际工业生产中实现由一水硬铝石型铝土矿生产高强度砂状氧化铝的目的,根据实验室试验提出的精液分流技术和第三章提出的较高温度附聚的工艺,制定了工业试验方案,在中铝股份郑州研究院氧化铝试验厂对部分流程及设备进行了改造,以满足工业试验要求。

4.5.1 试验条件

工业试验期间精液浓度的和精液流量基本稳定,精液浓度为 N_k 145~155g/l,

Al_2O_3 160~170g/l, α_k 1.45~1.53; 精液流量为 17~18m³/h。附聚段首槽温度 78~77℃、固含 80~120g/l、分解时间 6 小时, 长大段段温度 64~65℃、末温 54~55℃、固含 400~450g/l、分解时间 40 小时。表 4-3 为氧化铝试验厂溶液杂质成份。

表 4-3 氧化铝试验厂溶液杂质成份 (单位: g/l)

成份 溶液		SiO_2	Fe_2O_3	Cl^-	SO_4^{2-}	K_2O	Ga
精	液	0.85	0.0095	4.58	0.556	6.84	0.088
母	液	0.90	0.0029	4.48	0.646	6.12	0.076
蒸发母液		1.44	0.0028	8.21	1.44	10.74	0.130

我国拜耳法种分原液与国外砂状氧化铝生产厂家的化学成分相差不大, 主要区别是浓度和过饱和度, 至关重要的应该是过饱和度, 国外的精液 α_k 一般在 1.4 以下, 我国一般在 1.5 以上。

4.5.2 试验过程

试验自 2004 年 3 月 1 日开始, 在试验初期, 种分系统氢氧化铝粒度经历了较明显的粗化、细化周期性波动。5 月初, 试验技术组认真分析了系统粒度周期性粗化和细化的原因以及试验厂现有种分系统设备不完善带来的问题, 统一了技术思路, 并进一步理顺了系统流程。6 月 6 日开始, 系统粒度、分解率及种分产出率等达到试验的目标要求, 并趋于稳定, 8 月中旬至 10 月 18 日, 在系统粒度持续稳定的情况下, 采取了精液分流优化产品强度的措施, 产品氧化铝磨损指数 (小窑焙烧评价) 持续稳定降低, 从 62.3 % 下降至 35.3 %, 产品强度明显提高。产品氧化铝的其它物理性能指标: 堆积密度 1.0~1.03 t/m³、比表面积 52.01~69.74 m²/g、安息角 30.0~30.4; 其化学成分符合冶金级氧化铝一级品要求。

4.5.3 主要试验结果及讨论

4.5.3.1 分解率及分解产出率

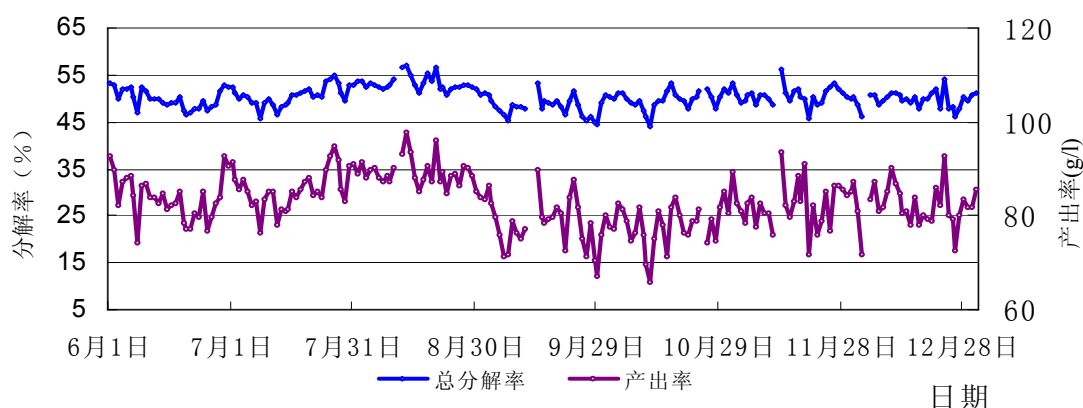


图 4-18 分解率、产出率变化曲线

从图 4-18 可以看出，在 7 月 15 日至 9 月 7 日期间，分解率和分解产出率均较高，其它时间基本稳定。6 月 1 日至 12 月 31 日，分解率平均为 50.3%，分解产出率平均为 $82.9\text{kg}/\text{m}^3$ 。说明二段法种分与试验前的一段法种分比较，分解率略有降低（试验前一段法分解率平均在 53%），但达到了项目指标要求。

4.5.3.2 精液分流对产品强度的改善

由于强化了晶种分级效果，进入附聚段的微细粒子粒度分布较好，并在 8 月 2 日后采取约 30% 左右的精液直接进入长大段首槽的分流技术，在 8 月 2 日至 10 月 18 日之间，系统粒度出料比较稳定，粒度分布较好，产品氢氧化铝经小回转窑焙烧后得到的氧化铝磨损指数持续降低。

8 月 2 日至 26 日，产品氧化铝粒度 $-45\mu\text{m}$ 平均 13.9%（波动范围 10.22—24.17%），磨损指数平均 58.7%；8 月 27 日至 9 月 30 日，产品氧化铝 $-45\mu\text{m}$ 平均 7.7%（波动范围 5.12—11.50%），磨损指数平均 52.0%；10 月 6 至 18 日，产品氧化铝粒度 $-45\mu\text{m}$ 平均 10.0%（波动范围 7.33—11.98%），磨损指数平均 40.9%。

从图 4-19 可以看出，自 8 月 2 日采用精液分流措施后，产品氧化铝磨损指数持续稳定地下降，同时产品氧化铝中 $+75\mu\text{m}$ 粒度持续增长， $-45\mu\text{m}$ 稳定在 6~11%。

4.5.3.3 精液分流前后显微结构比较

(1) 附聚段出料氢氧化铝对比

图 4-20 和图 4-21 为试验期间附聚段出料氢氧化铝的代表性显微结构，其中图 4-20 为精液分流前附聚段出料氢氧化铝显微结构，图 4-21 为精液分流后附聚段出料氢氧化铝显微结构。

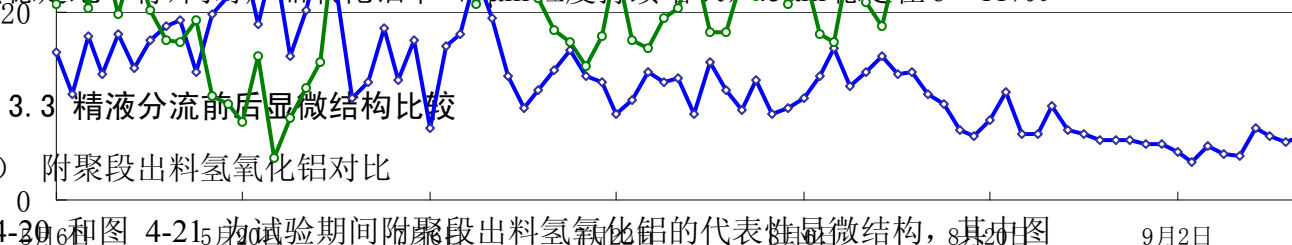


图4-19 产品氧化铝磨损指数及粒度变化曲线

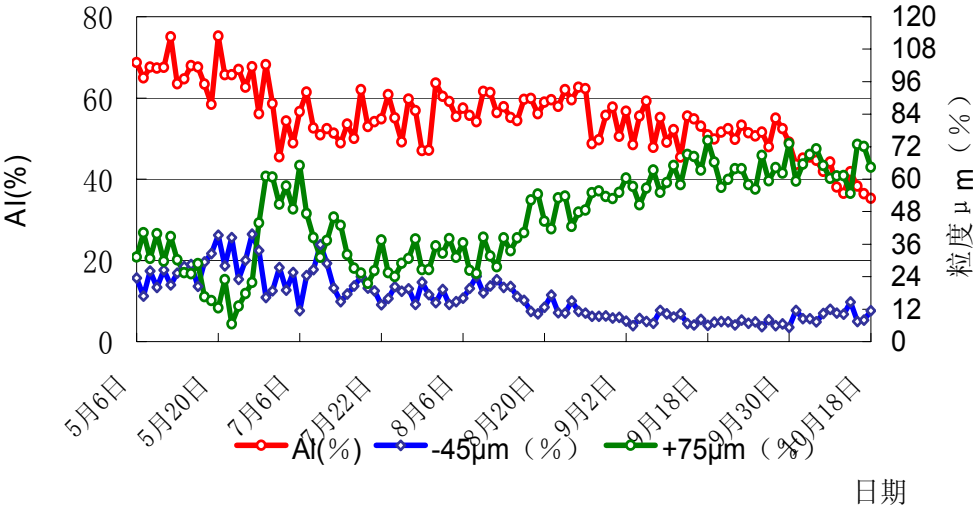


图 4-19 产品氧化铝磨损指数及粒度变化曲线

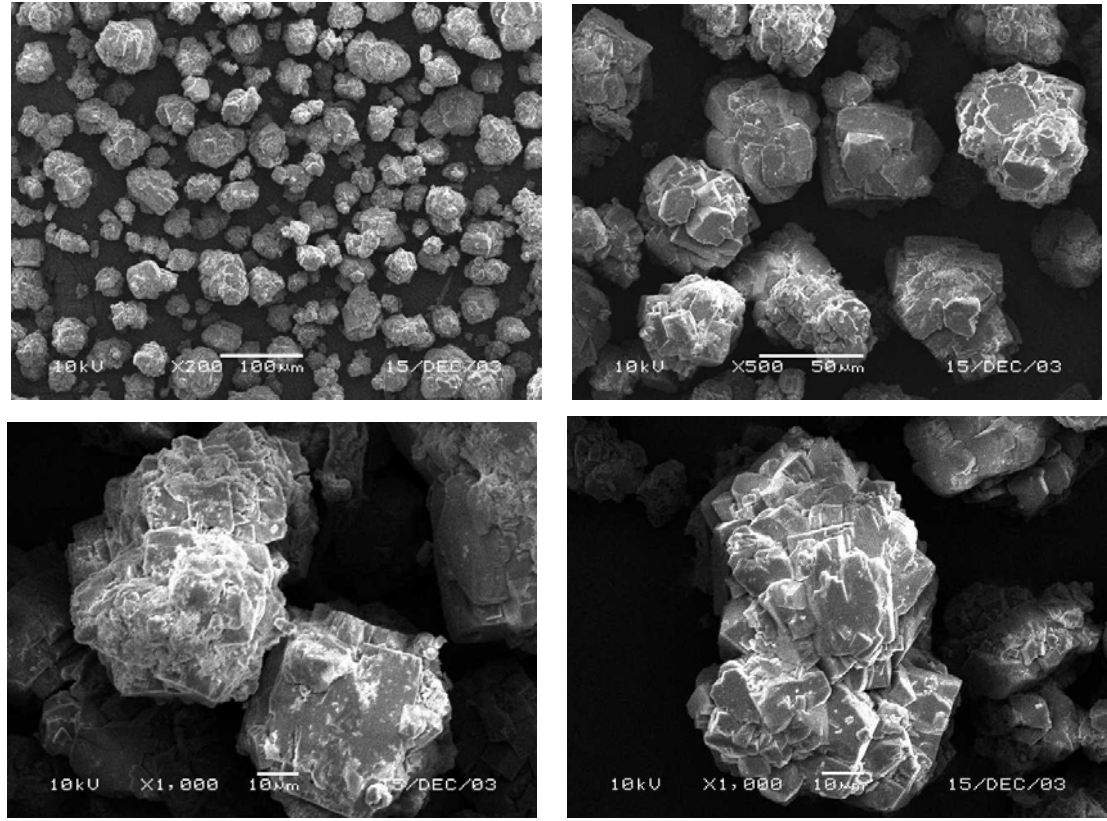


图 4-20 精液分流前附聚段出料氢氧化铝显微结构

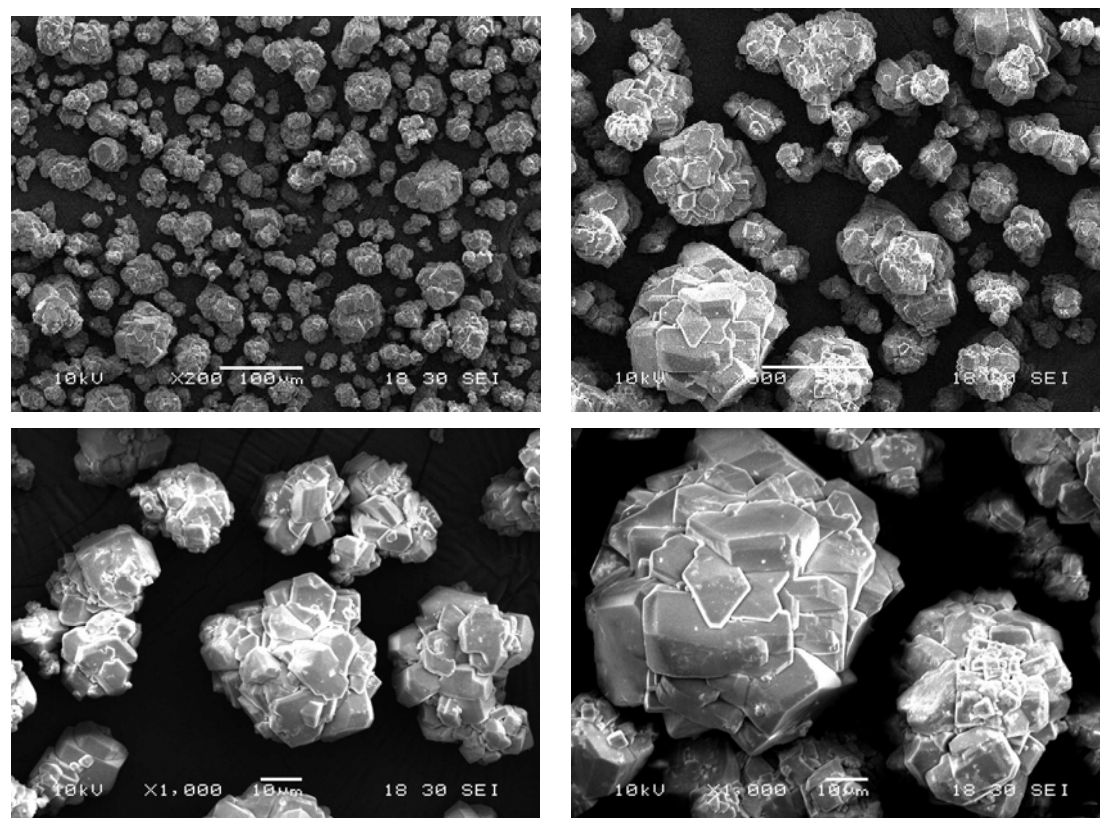


图 4-21 精液分流后附聚段出料氢氧化铝显微结构

从图 4-20 和图 4-21 看出，采用精液分流后附聚段出料氢氧化铝微观形貌和结构明显改善，附聚颗粒的外形近似球形，表面具有密布的裂隙，构成颗粒的假六方形微晶呈现高度聚集的镶嵌结构，微晶尺寸大多小于 $10\mu\text{m}$ 而且比较均匀。这从微观形貌和结构上解释了精液分流后产品强度较好的内在原因。

(2) 产品显微结构比较

产品氧化铝的微观结构决定着其强度。比较精液分流前和采用精液分流措施提高强度期间的产品氢氧化铝的 SEM 照片（见图 4-22 和图 4-23）可以看出，试验产品的形貌较试验前有较明显的改善，主要表现在粒度分布较均匀、构成每个氢氧化铝颗粒的假六方形微晶尺寸减少、假六方形微晶缝隙内出现了较多更细晶体的填充，这也从产品氧化铝的磨损指数可以明显的反映出来。

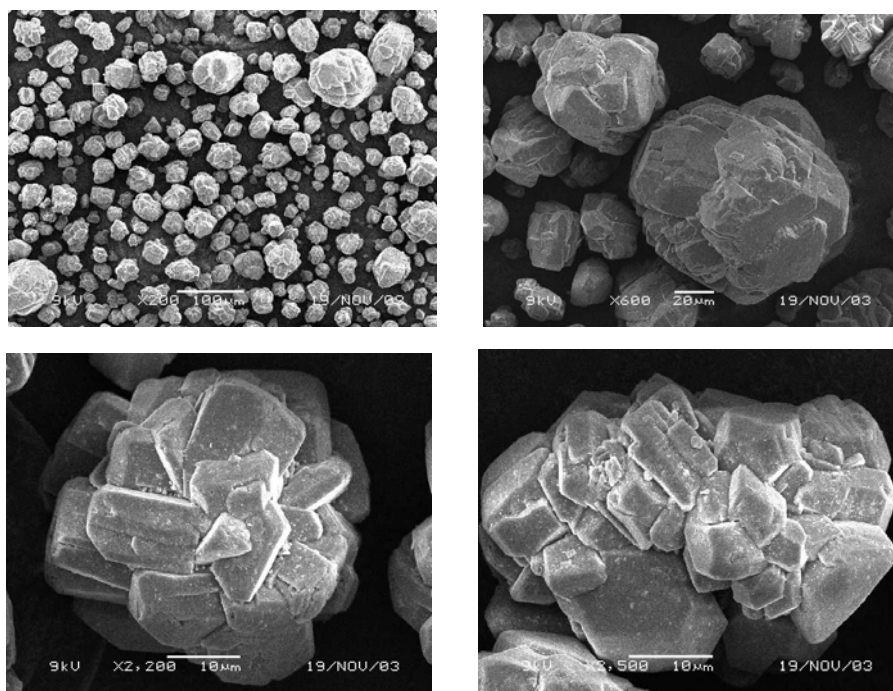


图 4-22 精液分流前产品氢氧化铝

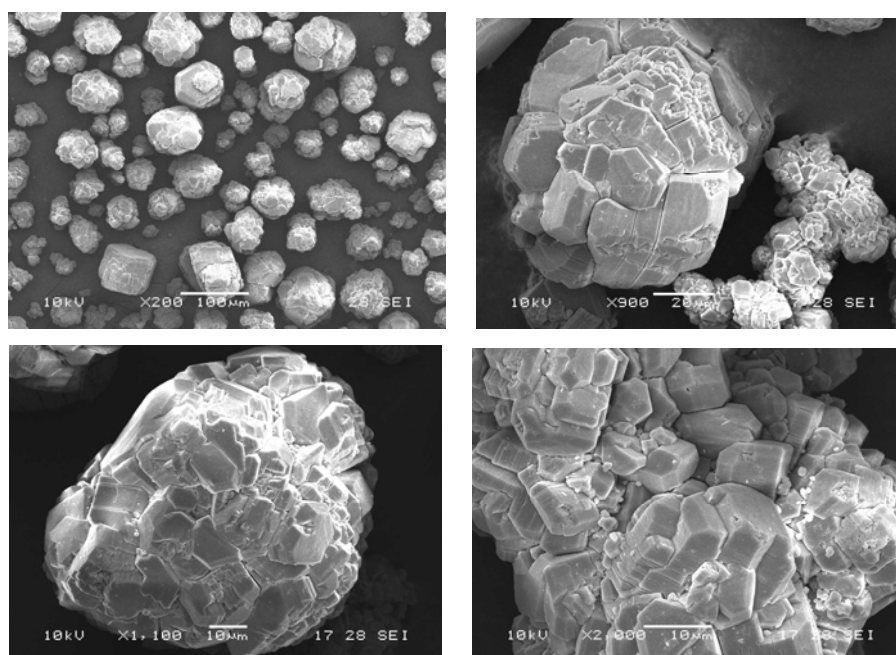
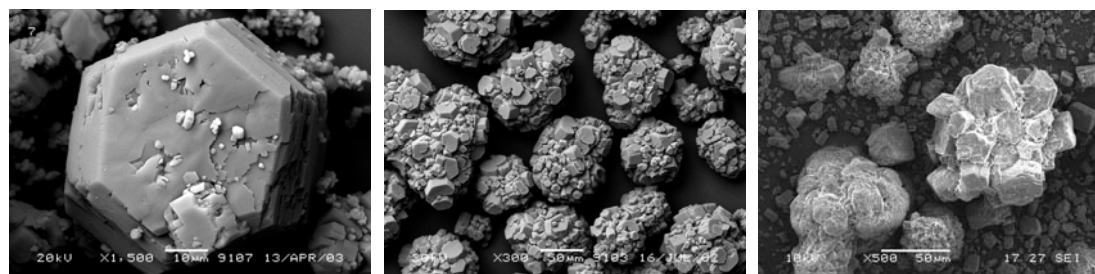


图 4-23 精液分流后产品氧化铝形貌

实验测得精液分流前的磨损指数为 35%，强度较小，精液分流后的磨损指数为 20%，强度较大。可以看出，图 4-22 中氢氧化铝晶体间的叠合角度较大($60^{\circ}\sim 80^{\circ}$)，且都为大尺寸晶体之间的相互叠合，图 4-23 中晶体间的叠合角度较小($<40^{\circ}$)，且有细小晶体作为填充。

因此，在实际生产中可以将氢氧化铝产品的显微结构分为三类（见下图）：

1. 由单晶长大形成较粗大颗粒；
2. 由较细小的晶体附聚形成大颗粒；
3. 由较大晶体附聚形成大颗粒；



1 - 单晶长大

2 - 小晶体附聚

3 - 大小晶体相间

图 4-24 三种不同类型氢氧化铝颗粒

第一类显微结构的氢氧化铝产品主要由单晶长大发育而成，其强度较低，在流态化焙烧和输送过程中容易破损。第二类显微结构的氢氧化铝产品主要由较多的细小晶体附聚而成，组成附聚粒的晶体较细小，附聚后颗粒多大于 $45\mu\text{m}$ 且附聚粒的球形度较好，强度高。第三类显微结构的氢氧化铝产品由较大晶体附聚而成，相互间结合不够牢固，裂隙较大，较易破损。如果其缝隙内填充小晶体可颗粒，则强度会相对提高。因此，在实际氧化铝生产中，实现了通过控制氢氧化铝产品的显微结构特征，进行产品强度控制的目的。

从图 4-22 和 4-23 中还可看出，精液分流产品颗粒表面氢氧化铝晶体之间的叠合多为底面与底面的相互叠合，叠合面积较大，产品强度高，经小窑焙烧得到的产品氧化铝粒度- $45\mu\text{m}$ 和- $20\mu\text{m}$ 分别为 8~11%和 2%以下，磨损指数可以达到 20%左右。而精液不分流产品颗粒的晶体之间较为松散，底面与侧面，侧面与侧面的叠合较多，叠合面积较小，氢氧化铝整体颗粒的强度相对较小。因此采用强化品种分级、精液分流的措施能够改善产品的微观结构，进而提高产品强度。

综上所述，工业试验研究证明，采用一段附聚、二段长大，精液分流和分解浆液二次降温，细晶种加入附聚段首槽，粗晶种加入长大段首槽的二段法种分生产砂状氧化铝技术，显著降低了氧化铝磨损指数，能够优化产品粒度及其分布、提高产品强度。分解率平均为 50.3%，分解产出率平均为 82.9 kg/m^3 ；系统出料粒度- $45\mu\text{m}$ 可以稳定在 13~15%，经小窑焙烧得到的产品氧化铝粒度- $45\mu\text{m}$ 和- $20\mu\text{m}$ 分别为 8~12%和 2%以下，其磨损指数可以达到 35.3%。

4.6 本章小结

1. 通过对种分原液氧化铝浓度对铝酸钠溶液附聚效率、种分循环试验出料粒度和产品粒度、氢氧化铝产品强度和晶体显微结构、分解率和溶液产出率等影响的系统研究,发现种分系统出料氢氧化铝及产品氢氧化铝中细粒子含量随种分原液氧化铝浓度升高而升高;原液氧化铝浓度低有利于细颗粒的附聚,其循环试验产品颗粒中晶粒相对较小,产品氧化铝强度较好;种分原液氧化铝浓度越高,产品氧化铝强度越低;分解率随原液氧化铝浓度升高而降低,且浓度越高,降低的幅度越大;产出率随原液氧化铝浓度的升高而增加,但浓度越高,增加的幅度越小。

2. 针对一水硬铝石矿溶出得到的高碱浓度、低过饱和度铝酸钠溶液,采用精液分流的种分技术,实验室成功生产出砂状氧化铝。产品氧化铝粒度粗,粒径分布合理,强度高。种分系统出料氢氧化铝粒度-45 μm 可以稳定在10~16%之间,经小窑焙烧得到的产品氧化铝粒度-45 μm 和-20 μm 分别为8~11%和2%以下,磨损指数可以达到20%左右。微观形貌分析表明,产品氢氧化铝和氧化铝颗粒形貌好,是以附聚长大为主的多晶体颗粒而非晶体径向长大,产品颗粒的晶粒小,因而氧化铝强度高。

3. 精液分流技术的工业试验研究证明,采用一段附聚、二段长大,精液分流和分解浆液二次降温,细晶种加入附聚段首槽,粗晶种加入长大段首槽的二段法种分生产砂状氧化铝技术,显著降低了氧化铝磨损指数,能够优化产品粒度及其分布、提高产品强度。分解率平均为50.3%,分解产出率平均为82.9 kg/m³;系统出料粒度-45 μm 可以稳定在13~15%,经小窑焙烧得到的产品氧化铝粒度-45 μm 和-20 μm 分别为8~12%和2%以下,其磨损指数可以达到35.3%。

第五章 结 论

1. 通过对氢氧化铝晶体叠合方式及受力情况进行分析, 首次建立了晶体的受力模型与叠合方式-应力状态-强度的关系:

(1) 通过对叠合面进行应力状态分析, 研究了氢氧化铝晶体叠合面应力状态分布, 发现氢氧化铝晶体界面破坏主要由于正应力导致, 且界面上靠近受力点一侧正应力较大, 因此随着载荷的增大, 将首先发生破坏, 该位置是决定氢氧化铝晶体强度的关键部位;

(2) 氢氧化铝晶粒强度与叠合面承受的应力状态密切相关。各种不同氢氧化铝晶体间的叠合方式中, 晶体底面与底面叠合时, 氢氧化铝晶粒强度较高并随两个晶体间叠合面积的增大而增大。

2. 通过对实际氢氧化铝晶粒的概括和简化, 首次建立了有限元模型并进行了静力分析, 研究发现:

(1) 在晶粒缺口处有细粒子填充时, 填充位置处于整个填充空间长度的 70% 处晶粒整体强度最好; 在相同的缺口和填充粒子粒径的情况下, 强度随填充粒子的增多而加强, 且填充位置越靠近最佳位置 (70% 处) 越能改善晶粒强度; 晶粒模型的缺口尺度在 10~25% 范围内变化时, 缺口越小, 强度越好;

(2) 无论是大晶体还是小晶体的叠合, 当氢氧化铝晶体间叠合角度在 $60^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 时, 氢氧化铝晶粒所受应力最大, 强度最差; 叠合的氢氧化铝晶体尺寸较小 ($\sim 5\mu\text{m}$) 时, 氢氧化铝晶粒所受应力较小, 强度较好; 叠合的氢氧化铝晶体尺寸较大 ($20\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$) 时, 叠合晶体尺寸越大, 氢氧化铝晶粒所受应力越大, 强度越差; 大晶体间镶嵌有细小晶体的叠合方式形成氢氧化铝晶粒的强度较好, 说明在晶体晶粒中需要有小的晶体作为填充。

3. 首次采用模糊模式识别的方法, 根据铝酸钠溶液附聚过程晶粒的粒度分布随时间的变化规律, 结合氢氧化铝晶粒的显微结构分析, 确定了宏观附聚过程的特征, 发现:

(1) 在有足够小粒径粒子的情况下, 较高的附聚温度和较高的 α_K 仍然存在较好的附聚效果, 此时附聚的氢氧化铝是由很多细小晶粒紧密粘结和包裹在一起, 也有小晶粒镶嵌于大晶粒之间, 晶面间叠合角度较小, 可以获得高强度砂状氧化铝;

(2) 附聚过程发生的粒径范围可能比较大, 大粒径的粒子可以粘附小粒径的粒子, 特别是在附聚过程的后期;

(3) 以附聚长大为主得到的砂状氢氧化铝强度比以径向长大为主得到的砂状氢氧化铝强度要高, 因此合适附聚条件的控制是获得高强度砂状氧化铝的关键。

4. 通过分析种分体系相邻两时间的粒度分布数据, 提出了附聚长大速率的计算方法; 通过对微观附聚过程动力学研究, 获得了附聚动力学参数的相对数值;

5. 通过对种分原液氧化铝浓度对铝酸钠溶液附聚效率、种分循环试验出料粒度和产品粒度、氢氧化铝产品强度和晶体显微结构、分解率和溶液产出率等影响的系统研究, 发现种分系统出料氢氧化铝及产品氢氧化铝中细粒子含量随种分原液氧化铝浓度升高而升高; 原液氧化铝浓度低有利于细颗粒的附聚, 其循环试验产品颗粒中晶粒相对较小, 产品氧化铝强度较好; 种分原液氧化铝浓度越高, 产品氧化铝强度越低; 分解率随原液氧化铝浓度升高而降低, 且浓度越高, 降低的幅度越大; 产出率随原液氧化铝浓度的升高而增加, 但浓度越高, 增加的幅度越小。

6. 针对一水硬铝石矿溶出得到的高碱浓度、低过饱和度铝酸钠溶液, 首次开发出精液分流的种分技术, 实验室成功生产出砂状氧化铝。产品氧化铝粒度粗, 粒径分布合理, 强度高。种分系统出料氢氧化铝粒度-45 μm 可以稳定在 10~16% 之间, 经小窑焙烧得到的产品氧化铝粒度-45 μm 和-20 μm 分别为 8~11% 和 2% 以下, 磨损指数可以达到 20% 左右。微观形貌分析表明, 产品氢氧化铝和氧化铝颗粒形貌好, 是以附聚长大为主的多晶体颗粒而非晶体径向长大, 产品颗粒的晶粒小, 因而氧化铝强度高。

7. 首次将精液分流技术应用于砂状氧化铝工业生产, 结果证明, 采用一段附聚、二段长大, 精液分流和分解浆液二次降温, 细晶种加入附聚段首槽, 粗晶种加入长大段首槽的二段法种分生产砂状氧化铝技术, 显著降低了氧化铝磨损指数, 能够优化产品粒度及其分布、提高产品强度。分解率平均为 50.3%, 分解产出率平均为 82.9 kg/m³; 系统出料粒度-45 μm 可以稳定在 13~15%, 经小窑焙烧得到的产品氧化铝粒度-45 μm 和-20 μm 分别为 8~12% 和 2% 以下, 其磨损指数可以达到 35.3%。

参考文献

- [1] 杨重愚. 轻金属冶金学.北京: 冶金工业出版社, 1991, 第一版
- [2] 王祝堂, 田荣璋. 铝合金及其加工手册. 长沙: 中南工业大学出版社, 1989, 第一版
- [3] 陈远望, 郝晓华. 美国铝工业行业状况及主要铝消费分析. 世界有色金属, 2004, 1 (27): 36~39
- [4] 侯炳毅. 氧化铝生产方法简介. 金属世界, 2004, 15 (1): 12~13
- [5] 陈国辉. 超声波强化铝酸钠溶液分解成核与分形动力学研究: [中南大学博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2002
- [6] Moolenaar R.J., Evans. The structure of the aluminate ion in solutions at high pH. J. Physical Chemistry, 1970(74): 3629~3636
- [7] Chen N Y., Liu M. X. Studies on the anionic species of sodium aluminate solutions. Chin. J. Met. Sci. Technol., 1992(8): 376~379
- [8] 刘洪霜, 陈念貽. 铝酸钠溶液的紫外吸收峰. 物理化学学报, 1992, 8 (4): 441~444
- [9] 柳妙修, 曹益林, 陈念貽. 高苛性比铝酸钠溶液的 Raman 光谱研究. 金属学报, 1991, 27 (6): 443~445
- [10] 李洁. 过饱和铝酸钠溶液结构及分解机理研究: [中南大学博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2001
- [11] 薛红, 毕诗文, 谢雁丽, 等. 晶种对拜耳法铝酸钠溶液分解的影响. 有色金属 (冶炼部分), 1998 (2): 26~28
- [12] 上官正. 高活性氢氧化铝晶种的制备. 轻金属, 1995 (8): 22~29
- [13] Hideo Miki. Crystal size change with elapsed time of aluminium hydroxide in industrial crystallization. J. Applied Crystallography, 1994, 20(3): 346~352
- [14] Li Dianfeng, Bi Shiwen, Yang Yihong, et al. A kind of activity seed used for the precipitation of the sodium-aluminate liquor. Light Metals, 1997: 97~100
- [15] Paramzin S.M., Yu.D. Pankratev and V.M. Turkov. Study of the nature of product of mechanochemical activation of hydragillite. Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser.

- Khim. Nauk, 1988(2): 47~50
- [16] Jean V Sang. Light Metals, 1990: 131~135
- [17] Moody, Gillian Mary. Production of Alumina. EP631985, 1995-01-04
- [18] 薛红, 毕诗文, 谢雁丽, 等, 添加剂强化拜耳法铝酸钠溶液分解, 中国有色金属学报, 1998, 8 (2): 415~417
- [19] 张斌, 陈国辉, 陈启元. 表面活性剂加强氧化铝种分分解粒度分布研究. 有色金属 (冶炼部分), 2002 (5): 25~29
- [20] Johannes Hachgenei, Reihard Bunte, J uergen Foell. DE 4,039,053, 1992-01-11
- [21] N.Brown. A quantitative study of new crystal formation in seeds caustic aluminate solutions. J. Crystal Growth, 1975(29) : 309~315
- [22] N.Brown. Effect of calcium ions on agglomeration of Bayer aluminium trihydroxide. J. Crystal Growth, 1988(92): 26~33
- [23] 下里纯一郎 .国外轻金属. 1964, 3: 1~8
- [24] 赵继华. 超声场强化拜耳法种分过程的研究.: [中南大学博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2001
- [25] CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Nucleation during gibbsites precipitation with seeds from sodium aluminate solution processed under ultrasound. J. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004(2) : 401~405
- [26] LIU Ji-bo, CHEN Jin-qing, YIN Zhou-lan. Effect of Ultrasound Frequency on the Precipitation Process of Supersaturated Sodium Aluminate Solution. J. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004(4) : 130~135
- [27] 韩颜卿. 磁场对铝酸钠溶液种分分解的影响. 矿产保护与利用, 1999(2): 26~28
- [28] I.V.Davydov, A.N.Lyapunov, A.G.Varzina, et al. Preparation of aluminium hydroxide. CN 1,032,650,03 May 1989
- [29] Alumin A.H., И в е т . м е т а л л у р г и я, 1989(6): 70~71
- [30] V. Ya. Abramov ,Light Metals ,1996, 55~57
- [31] 刘中凡. 世界铝土矿资源综述. 轻金属, 2001 (5): 7~12

- [32] 李旺兴. 中国砂状氧化铝生产技术进展及发展方向 (内部资料)
- [33] J.V.Sang. Factors affecting the attrition strength of alumina products. *Light Metals*, 1987,121~127
- [34] 张平民. 砂状氧化铝生产过程首槽温度控制预测的准理论模型. *中国有色金属学报*, 2001 (5) : 886~889
- [35] TAN Jun, CHEN Qiyuan, YIN Zhoulun, et al. Microstructure analysis of aluminum hydroxide and alumina. *Light Metals*, 2005: 111~114
- [36] J.Eduardo Lopez, Ingemar Quintero. Evaluation of agglomeration stage conditions to control alumina and hydrate particle breakage. *Light metals*, 1992: 199~202
- [37] J.L.Anjier, D.F.G.Marten. Particle strength of bayer hydrate. *Light metals*, 1982: 199~209
- [38] 张樵青. 砂状氧化铝种分研究中晶种置换与产品强度的关系. *轻金属*, 1988, 1: 10~14
- [39] 程立, 陈肖虎. 高浓度拜耳精液制取砂状氧化铝的最佳条件研究. *贵州工学院学报*, 1989, 19 (2): 12~17
- [40] 吴争平, 陈启元, 尹周澜, 等. $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ 的结构及成键方位的从头算法及密度泛函分析. I *中国稀土学报*, 2004, 22: 283~288
- [41] 吴争平, 陈启元, 尹周澜, 等. $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ 的结构及成键方位的从头算法及密度泛函分析 II. *中国稀土学报*, 2004, 22: 289~293
- [42] 谭军, 陈启元, 尹周澜, 等, 氧化铝结构和磨损性能的研究. *中国稀土学报*, 2004, 22: 412~415
- [43] 张江峰, 尹周澜, 尹建国, 等. 铝酸钠溶液加晶种分解过程粒度分布随时间变化的分析. *中国稀土学报*, 2004, 22: 223~226
- [44] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜, 等. 铝酸钠溶液种分成核和附聚研究进展. *湿法冶金*, 2003, 22(1): 14~18
- [45] 陈光渊. 对氧化铝几个物理性质的评价和我国砂状氧化铝标准. *铝镁通讯*, 1986, 2: 1~3
- [46] 李祥明. 砂状氧化铝灼减、比表面积、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的数学模型初探. *轻金属*,

- 1986, 2: 13~15
- [47] 佐藤. 粉型和砂型拜耳法氧化铝的经济比较. 轻金属技术, 1975, 2: 32~35
- [48] 郑州轻金属研究所一组. 电解用氧化铝的物理性质和它的发展方向. 轻金属, 1979, 5: 11~13
- [49] 刘保伟. 砂状氧化铝质量问题的研究. 世界有色金属, 1999, 10: 45~47
- [50] 甘国耀, 王晔. 用回转窑焙烧氧化铝初探. 轻金属, 1984, 7: 10~13
- [51] 平文正. 拜耳法高浓度铝酸钠溶液制取砂状氧化铝半工业试验. 铝镁通讯, 1986, 4: 1~4
- [52] 周千端. 用两段焙烧理论改造回转窑焙烧出砂状氧化铝. 有色金属(冶炼部分), 1987, 1: 28~312
- [53] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学. 北京: 冶金工业出版社, 1992
- [54] 张启慧. 一段分解制取砂状氧化铝的研讨. 轻金属, 1998, 2: 23~25
- [55] 陈岱. 我国铝工业技术进步的回顾与展望. 轻金属, 1987, 9: 12~19
- [56] 高进升. 对我国砂状氧化铝生产技术的初步探讨. 轻金属, 1989, 6: 21~24
- [57] 尹中林. 中国拜耳法氧化铝生产技术的发展方向. 轻金属, 2000, 4: 28~30
- [58] 李光柱. 我国 21 世纪初氧化铝工业的发展设想. 世界有色金属, 2000 增刊: 25~28
- [59] 李新华. 我国生产砂状氧化铝新工艺的研究. 铝镁通讯. 2001, 1: 22~24
- [60] 毕诗文, 杨毅宏, 谢雁丽. 21 世纪中国氧化铝工业的发展. 中国有色金属学会第五届学术年会论文集. 2003, 8: 33~35
- [61] Clerin P, Laurent V. Alumina particle breakage in Attrition test. Light Metals, 2001: 41~47
- [62] Enio Rodriguez and Roco Mendoza. Evaluation of the precipitation circuit operation parameters to control the alumina attrition index, Light Metals, 2002: 145~148
- [63] 陈光渊. 一段法高浓度铝酸钠溶液种子分解制取砂状氧化铝. 铝镁通讯, 1987, 4: 10~13
- [64] 张之信. 高浓度铝酸钠溶液两段连续种分制取砂状氧化铝的研究. 轻金属,

- 1988, 10: 10~13
- [65] 张启慧. 用一水硬铝石矿的拜耳法溶出液生产砂状氧化铝. 矿产综合利用, 1997, 6: 42~45
- [66] 周辉放, 杨重愚, 陈光渊等. 铝酸钠溶液中晶体附聚机理研究. 有色金属, 1994, 46(4): 54~58
- [67] Kim T, Emanuel M, Wong H. The effect of 3,4 Drihydroxy Benzoic Acid on the precipitation and attrition of alumina trihydrate. Fourth International Alumina Quality Workshop, 1996, 291~312
- [68] 张樵青. 对拜耳法高浓度铝酸钠溶液两段分解细晶种附聚的研究. 轻金属, 1994, 4: 5~9
- [69] Stahlin W, Bachmann J. Alumina Morphology and Particle Strength. Light Metals, 1985: 423~432
- [70] Euardo J. Evaluation of Agglomeration Stage Conditions to Control Alumina and Hydrate Particle Breakage. Light Metals, 1992: 199~202
- [71] Anjier J L, Roberson M L. Precipitation Technology. Light Metals, 1985: 367~375
- [72] Tschamper O. Improvements by new the alusuisse process for producing coarse aluminium hydrate in the bgayer process. Light Metals, 1981, 130~135
- [73] 任德斌, 彭兆行, 李守新, 等. 双晶体弹性应力场和在滑移上分解的切应力分析. 东北大学学报(自然科学版), 2000, 21(1): 34~37
- [74] 任德斌, 彭兆行, 李守新, 等. Cu三晶体中各晶粒滑移系上切应力分析. 沈阳工程学院学报, 1999, 18(3): 50~54
- [75] 任德斌, 李守新, 王中光, 等. Cu三晶交点应力集中特征的分析. 沈阳工程学院学报, 1998, 17(2): 45~49
- [76] 刘鸿文. 材料力学. 北京: 高等教育出版社, 1992 (3): 173~191
- [77] 刘宝琛, 曹秋良. 大晶粒多晶铝试样细观变形测量. 清华大学学报(自然科学版), 1994, 34(5): 26~31
- [78] 张广平, 王中光. 晶体取向 Ni_3Al 合金单晶体疲劳行为的影响. 金属学报, 1997, 33(10): 1009~1013
- [79] Henrik Myhre Jensen. Models of failure in compression of layered materials.

- Mechanics of Materials 1999, 31: 553~564
- [80] Chunlin Li, Richard Prikryl, Erling Nordlund. The stress-strain behaviour of rock material related to fracture under compression. Engineering Geology 1998, 49: 293~302
- [81] Y.W. Kwon, J.H.Lee, C.T.Liu. Study of damage and crack in particulate composites. Composites Part B 1998, 29B: 443~450
- [82] YS/T 438.2-2001. 砂状氧化铝物理性能测定方法——磨损指数的测定
- [83] Y.W.Kwon, C.T.Liu. Study of damage evolution in composites using damage mechanics and micromechanics. Composite Structures. 38(1): 133~139
- [84] 刘永才, 阮永丰. 有限元法用于晶体生长形态的研究. 天津大学学报, 2000, 33(2): 185~191
- [85] 许月梅. 有限变形条件下多晶体弹-塑性有限单元法. 太原理工大学学报, 1999, 30(4): :439~443
- [86] 方岱宁, 周储伟. 有限元计算细观力学对符合材料力学行为的数值分析. 力学进展, 1998, 28(2): 173~188
- [87] 范亚铃, 张远高, 陆明万. 二维任意多边形有限单元. 力学学报, 1995, 27(6): 742~746
- [88] I.Seyssiecq, S.Veesker, R. Boistelle, et al. Agglomeration of gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals in Bayer liquors. Influence of the process parameters. Chemical Engineering Science, 1998, 53(12): 2177~2185
- [89] 陈肖虎, 程立, 赵莉. 砂状氧化铝生产分解过程实验研究. 贵州工学院学报, 1994, 23 (6): 65~69
- [90] James A. Counter, Jonas Addai-Mensah, John Ralston. The formation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals from supersaturated sodium aluminate solution revealed by cryovitrification-transmission electron microscopy. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 154: 389~398
- [91] V. A. Chan, H.M. Ang. A laboratory continuous crystallization system for aluminium hydroxide precipitation studies. Journal of Crystal Growth, 1996, 166: 1009~1014

- [92] Helen Watling, Joanne Loh, Helen Gatter. Gibbsite crystallization inhibition1. Effects of sodium gluconate on nucleation, agglomeration and growth. Hydrometallurgy, 2000, 55: 275~288
- [93] Jun Li, Clive A. Prestidge, Jonas Addai-Mensah. Secondary nucleation of gibbsite crystals from synthetic Bayer liquors: effect of alkali metal ions. Journal of Crystal Growth, 2000, 219: 451~464
- [94] Dean Ilievski. Development and application of a constant supersaturation, semi-batch crystallizer for investigating gibbsite agglomeration, Journal of Crystal Growth, 2001, 233: 846~862
- [95] J. Addai-mensah, C.A.Prestidge and J. Ralston. Interparticle forces, interfacial structure development and agglomeration of gibbsite particles in synthetic Bayer liquors. Minerals Engineering, 1999, 12(6): 655~669
- [96] Clive A. Prestidge, Igor Ametov, Jonas Addai-Mensah. Rheological investigations of gibbsite particles in synthetic Bayer liquors. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 157: 137~145
- [97] 张俊, 张平民, 陈金清等, 粒度分布信息再铝酸钠溶液加晶种分解动力学研究中的应用, 广东有色金属学报, 2003, 13(1): 21~26
- [98] 韦涵光 译. 拜耳法生产粗粒氧化铝流程的改进—新瑞铝法. 轻金属, 1982, 2: 9~13
- [99] Mal'tsev G Z, Malinin G. V. The structure of aluminate solutions: Russian J.Structural Chemistry, 1965, 6: 359~362
- [100] Lanaspese P, Eyraud Ch Bill. Soc. Chim. Franc, 1960, 2: 313~321
- [101] 下里纯一郎. 工业化学杂志. 1962, 65 (11): 1979~1982
- [102] Khodukovsky, I. L., Katorcha, I. V. Thermodynamic properties of compounds in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system and their equilibrium relations in the range 25-300°C. Geokhimica, 1980, 11: 1606~1624
- [103] Mironov V. E., Pavlov, L. V. On the structure of aluminate ions. Tsvetnye Metally (in Russian), 1969, 42(7): 56~57
- [104] Moolenaar R J., Evans. The structure of the aluminate ion in solutions at high

- Ph. J. Physcal Chemistry, 1970, 74: 3629~3636
- [105] 陈念贻. 铝酸钠溶液中 NaOH 活度的测定. 轻金属, 1994, 5: 26~29
- [106] 刘洪霖, 黄世萍, 陈念贻. 铝酸钠溶液阴离子的量子化学研究. 中国有色金属学报, 1992, 2(3): 30~31,36
- [107] 陈念贻. 铝酸钠溶液紫外光谱的研究. 轻金属, 1992, 1: 24~25
- [108] 陈念贻, 柳妙修, 杨金秀. 铝酸钠溶液制备历史对溶液结构和性质的影响. 中国有色金属学报, 1992, 2(2): 26~28
- [109] 洪梅. 铝酸钠溶液的 ^{27}Al 核磁共振谱研究. 轻金属, 1994, 5: 26~27
- [110] Lippincott E. R., Psellos J. E. The Raman Spectra and Structures of aluminate and zincate ions. J. Chemical Physics, 1952, 20: 536~540
- [111] Carreira, L. A., Maroni, V. A. Raman and Infrared Spectra and Structures of the aluminate ions. J. Chemical Phy, 1966, 45: 2216~2220
- [112] Waters.D.N, Herry.M.S. J.Chem Soc Dalton Trans, 1977: 243~247
- [113] Watling.M.R. Fourth International Alumina Quality Workshop, 1996: 163~166
- [114] КузнецовСИ 对铝酸钠溶液性质的新看法. 国外轻金属, 1994, 5: 7~12
- [115] Zambo J. Structure of sodium aluminate liquors: molecular model of the mechanism of their decomposition. Light Metals. 1986: 199~204
- [116] Eremin, N. I., Volokhov, Yu. A. Structure and behavior of aluminate ions in selution. Russian Chemical Reviews.1974, 43: 92~106
- [117] Pearson T G. The Chemical Background of the Aluminium Industry. Monograph, 1955, (3): 27~31
- [118] 张牧群, 尹周澜, 陈启元等. 铝酸钠溶液中离子溶剂化作用. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 311~316
- [119] Andrea Gersoa,Jonas Addai-Mensah,James Counter, et al.The Nucleation Mechanism of Gibbsite from Bayer Liquors. Light Metals, 1998: 167~172
- [120] 王延明 译.铝酸钠溶液中氢氧化铝二次结晶形成机理. 轻金属, 1990, 4: 16~18
- [121] Xue Hong, Bi Shiwen, Shuai Shiwu, et al. Secondary Necleation of Aluminum Trihydroxide in Bayer Sodium Aluminate Solution. Light Metals, 1997: 101~104

- [122] Alan D. Randolph. Theory of Particulate Process 2nd Edition. New York: Academic Press: 1988
- [123] 上官正. 接触成核及制取氢氧化铝. 轻金属, 1990, 6: 20~24
- [124] Smith P., Austin P., Ilievki D. Modelling the Induction Period in Gibbsite Precipitation. Light Metals, 1995: 45~49
- [125] Brown N. A Quantitation Study of new Crystal Formation in Seeded Caustic Aluminate Solution. Journal of Crystal Growth, 1975, 29: 309~315
- [126] 山田兴一. 氢氧化铝从铝酸钠溶液中析出反应过程中晶核的产生及凝聚. 轻金属(日), 1980: 720~726
- [127] Sakamoto K., Kanehara M., Matsushita K. Agglomeration of Crystalline Particles of Gibbsite during the Precipitation in sodium Aluminate Solution. Light Metals, 1976, 2: 149~162
- [128] Steemson M.L., White E.T., Mrashall R.J. Mathematical Model of Precipitation Section of a Bayer Plant. Light Metals, 1984: 237~253
- [129] Marchal P., David R., Klein J.P., et al. Crystallization and Precipitation Engineering(I): An Efficient Method for Solving Population Balance in Crystallization with Agglomeration. Chemical Engineering Science, 1988, 43(1): 59~67
- [130] Seyssiecq I., Veesler S., Boistalle R., et al. Agglomeration of Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ Crystals in Bayer Liquors. Influence of the Process Parameters. Chemical Engineering Science, 1998, 53(12): 2177~2185
- [131] Т е с л ю В.Т. Ц в е т н ы е м е т а л л ы (上官正译). 1989, (6): 72~74
- [132] Sang J.V. Fines Digestion and Agglomeration at High Ratio in Bayer Precipitation. Light Metals, 1989: 33~39
- [133] 周辉放. 铝酸钠溶液晶体附聚机理研究. 有色金属, 1994, 46(4): 54~57
- [134] 程立, 陈肖虎. 贵州铝土矿最佳溶出条件的研究. 有色金属, 1989, 2: 14~17
- [135] 张之信. 高浓度拜耳法精液制取砂状氧化铝研究. 轻金属. 1988, 2: 14~18
- [136] 张樵青. 对拜耳法高浓度铝酸钠溶液两段分解细晶种附聚的研究. 轻金

- 属, 1994, 4: 5~9
- [137] 谢雁丽, 毕诗文. 铝酸钠溶液晶种分解. 北京: 冶金工业出版社, 2003
- [138] 赵继华, 陈启元. 强化过饱和铝酸钠溶液种分过程的研究进展. 轻金属, 2000, 4: 29~31
- [139] White E.T., Bateman S.H. Effect of Caustic Concentration on the Growth Rate of $\text{Al}(\text{OH})_3$ Particles. *Light Metals*, 1988: 157~162
- [140] Audet D.R., Larocque J.E. Development of a Model for Prediction of Productivity of Alumina Hydrate Precipitation. *Light Metals*, 1989: 21~26
- [141] Calalo R., Tram T. Effects of Sodium Oxalate on the Precipitation of Alumina Trihydrate from Synthetic Sodium Aluminate Liquors. *Light Metals*, 1993: 125~130
- [142] 李小斌, 杨重愚, 龙远志, 等. 铝酸钠溶液晶种分解过程动力学初步研究. 轻金属, 1988, 11: 10~15
- [143] 毕诗文, 谢雁丽, 杨毅宏. 氢氧化铝晶种表面的酸性及其对铝酸钠溶液分解过程的影响. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 896~898
- [144] 赵继华. 超声场强化氢氧化铝结晶过程的研究. 化学学报, 2002: 81~86
- [145] 赵继华. 反应条件对超声波强化铝酸钠溶液种分过程的影响. 金属学报, 2002: 166~170
- [146] Howard, S.G. *Light Metals*, 1988: 125~128
- [147] Bhason, A.B., Schenk, H.J. Productivity and Efficiency Improvement at the Gove Alumina Plant. *Light Metals*, 1992:
- [148] Dixon, P.H., Schenk, H.J. Proc. 3rd Int Alumina Quality Workshop, 1993: 12~23
- [149] Fulford, G.D. et al. USP, 5027891, 1991
- [150] C. Misra. 拜耳法氢氧化铝的结晶过程. 顾己珍译自 *Journal of Crystal Growth*, 1971(8): 172~178
- [151] Haffon A, Kaliaguine S. Trihydrate Crystallization Part 2: A Model of Agglomeration. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1976, 54(3): 168~172
- [152] 毕诗文, 陈万坤, 等. 拜耳法铝酸钠溶液分解动力学. 中国有色金属学报,

- 1998, 8(1): 131~134
- [153] 方敬东. 铝酸钠溶液分解反应研究. 高校化学工程学报, 2002, 16(1): 33~37
- [154] 陈肖虎. 铝酸钠溶液分解数学模型. 贵州工业大学学报 (自然科学版), 2002, 31(5): 22~24
- [155] 薛红. 铝酸钠溶液中晶种分解的研究: [东北大学博士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 1998

致 谢

本论文是在导师刘业翔院士的悉心指导下完成的，李劼、尹周澜教授同时给予了精心的指点和帮助。他们渊博的学识、缜密的科学思维方法、严谨的治学和宽厚、真诚的为人处世之道都将使我终生获益；在攻读博士学位的几年时间里，无论是在学习、工作或生活上，他们都给了我无微不至的关怀，在此特致以最诚挚的谢意！

硕士研究生张江锋、花书贵、叶露升、尹建国协助进行了一部分论文的工作，其他众多师兄弟、师姐妹也给予了无私帮助和热诚的鼓励。

中国铝业股份有限公司郑州研究院尹中林、张树朝教授级高级工程师及砂状氧化铝课题组的其他同事为我的论文提供了有益的帮助，籍此机会，向他们表示衷心的感谢！

此外，冶金科学与工程学院、化学化工学院的许多老师和实验室也为我提供了各种方便和热心的帮助。

我要特别感谢我的夫人吴慧娅对我母亲的照顾、对我女儿的教育并承担了全部的家务，给予我全身心的支持，使我得以能坚持下来并顺利完成论文工作。

攻读学位期间主要的研究成果

一、发表论文：

1. Analysis on the particle size information in sodium aluminate solution during seeded agglomeration. Light Metals, 2005: 235-237 (第一作者)
2. Study on the Relationship between the stress-state and the strength of the overlapped $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals. Light Metals, 2005: 101-103 (第一作者)
3. Alumina Surface Material With Thermal Stability, Light Metals, 2004: 143-147 (第一作者)
4. Influence of the conditions on agglomeration during the seeded precipitation of sodium aluminate solution. Light Metals, 2005: 215-217 (第三作者)
5. 氢氧化铝晶体晶粒强度的应力状态分析, 中国有色金属学报, 2005, 6 (第一作者)
6. 铝酸钠溶液晶种分解附聚过程研究. 中国稀土学报, 2004, 22: 223-226 (第一作者)
7. 铝酸钠溶液附聚过程中的粒度信息分析. 中国稀土学报, 2004, 22: 227-230 (第一作者)
8. 铝酸钠溶液晶种分解附聚过程主要影响因素研究. 轻金属, 2004, (9): 17-19 (第二作者)
9. 中国氧化铝工业面临的机遇和挑战. 第十届全国氧化铝学术会议, 2004 (论文集): 1-6 (第一作者)

二、获得的专利和成果

1. 水硬铝石管道化溶出技术创新: 国家科技进步二等奖, 2002 年 (排名第二)
2. 2002 年荣获“第四届中国工程科技光华青年奖”
3. 一水硬铝石生产砂状氧化铝工艺技术研究: 中国有色金属工业科技奖一等奖, 2004 年 (排名第八)
4. 铝土矿反浮选脱硅-拜耳法生产氧化铝新技术: 中国有色金属工业科技奖二等奖, 2004 年 (排名第二)
5. 一水硬铝石高浓度精液分流砂状氧化铝生产技术: 通过中国有色金属工业行业协会科技成果鉴定, 达到国际领先水平 (排名第一)
6. 一种氧化铝磨损指数测定仪获实用新型专利, 专利号 2003201317586 (排名第一)
7. 申请一种拜耳法种分生产砂状氧化铝的方法发明专利, 已公开, 专利号

200410049746.8（排名第七）

8. 申请一种精液分流晶种分解生产砂状氧化铝的方法发明专利,未公开, 专利号
200410100973.9（排名第一）