

分类号

UDC

密级

编号

中南大学

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目 五元杂环类添加剂对铝酸钠溶液
种分过程的影响

学科、专业 冶金物理化学

研究生姓名 董楠娅

导师姓名 陈启元教授

摘 要

在拜耳法生产氧化铝工艺中, 选用合适的添加剂是强化铝酸钠溶液晶种分解过程的一种简单易行的方法, 由于对铝酸钠溶液结构及添加剂与晶种表面的作用机制不甚了解, 在选择合适添加剂上往往缺乏理论指导。本文选择一组具备独特结构的五元杂环化合物添加剂, 即核糖、四氢糠醇、四氢呋喃作为探针分子, 在不同苛碱浓度、添加剂浓度下, 通过研究种分分解率、产品粒度、产品形貌与晶体结构的变化, 探讨了不同结构探针分子对铝酸钠溶液种分过程的影响, 采用 Materials Studio 软件中的 DMol3 程序对探针分子与 Gibbsite 氢氧化铝晶体分子作用模型进行几何优化, 计算了优化后模型的几何构型、总能量、原子净电荷数、态密度、费米能级等, 获得了五元杂环类添加剂在铝酸钠溶液种分过程中的作用机理, 结论如下:

1. 核糖的添加明显抑制了附聚过程, 随着添加浓度的增加和苛碱浓度的增大, 核糖的抑制作用增强, 种分过程出现成核现象, 产品的细化现象明显。但是核糖的添加并不能完全抑制氢氧化铝的附聚, 种分8h后0~10 μm 粒度范围内粒子已经完全附聚成较大粒径的颗粒。
2. 四氢糠醇的添加对附聚过程分解率及产品粒度未产生明显的影响, 仅产品的晶体表面出现了少量的片状单晶。
3. 四氢呋喃对铝酸钠溶液附聚过程起明显的促进作用, 随着添加浓度的增加和苛碱浓度的增大, 促进作用增强, 种分过程以附聚为主, 产品粒度明显增大。当四氢呋喃添加量为100mg/L时, 产品晶粒之间的连接最紧密, 此浓度下产品粒径增大最明显。
4. 添加剂核糖、四氢糠醇、四氢呋喃对铝酸钠溶液种分过程的作用机制存在差异。随着探针分子羟基个数增多, 氧原子的净电荷数绝对值增大(四氢呋喃<四氢糠醇<核糖), 探针分子与晶种表面形成的氢键键能增大, 对晶种表面活性点的封闭作用增大, 对种分附聚过程的抑制作用也增大。

关键词: 核糖, 四氢糠醇, 四氢呋喃, 分解率, 粒度分析

ABSTRACT

It has been proved that application suitable additives is a simple and feasible method to enhance the precipitation of sodium aluminate solution. However, it's difficult to choose effective additives because the structure of sodium aluminate solution and the interaction between additives and aluminium hydroxide have not revealed theoretically.

Five-membered heterocycles additives which have unique structure were adopted as probe molecule in the seeded precipitation process. By analyzing the changes of precipitation ratio, particle size distribution, SEM morphogeny and crystal structure, the effects of Ribose, THFA and THF on the seeded precipitation of sodium aluminate solution were investigated at different caustic concentration of liquor and different additives. The molecular geometries, total energy, net atomic charges, density of states, Fermi level of the calculation models of additives and gibbsite were obtained using Dmol3 program of software Materials Studio. The mechanism of the additives is also discussed. Conclusions were made as follows:

1. Ribose has an inhibitory effect on the precipitation. The inhibition is enhanced when the dosage of Ribose and sodium hydroxide concentration increased, and nucleation appeared during the crystallization processes, therefore the product particle size is decreased. But the agglomeration process can not be inhibited completely, the small particle in the scale of 0~10 μ m had finished agglomeration process completely after 8h.

2. THFA has no effect on the precipitation ratio and the particle size. Small amount of crystals appeared on the surface of gibbsite crystal.

3. THF can enhance the precipitation and enlarge the particle size. It can increase the agglomeration time at higher concentration of additives and higher caustic concentration of liquor. When the concentration of THF is 100mg/L, the particle size increased notable.

4. The action mechanism of Ribose, THFA and THF is different. The absolute value of oxygen atomic charge increases (THF < THFA < Ribose) when the number of hydroxyl increases. The inhibitory effect is

obviously when the the active sites of seed surface is closed.

KEY WORDS: Ribose, THFA, THF, precipitation ratio, particle size

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	II
目 录.....	i
第一章 文献综述.....	1
1.1 绪言.....	1
1.2 过饱和铝酸钠溶液的性质及结构.....	2
1.3 铝酸钠溶液种分过程强化途径.....	5
1.3.1 外场强化.....	5
1.3.2 晶种活化.....	6
1.3.3 添加剂强化.....	7
1.3.3.1 无机盐添加剂.....	8
1.3.3.2 有机添加剂.....	8
1.4 量子化学方法及 DMol3 软件包计算原理.....	11
1.5 本课题的提出.....	12
第二章 种分实验及分析方法.....	14
2.1 实验方法.....	14
2.1.1 铝酸钠溶液与晶种的制备.....	14
2.1.2 实验流程图.....	14
2.1.3 主要试剂与仪器.....	15
2.1.4 实验装置示意图.....	15
2.1.5 标准溶液的配制.....	16
2.2 苛性碱的分析.....	17
2.3 氧化铝的分析.....	18
2.4 氢氧化铝的粒度分析.....	19
2.5 扫描电镜(SEM)测定.....	19
2.6 X 射线衍射(XRD)测定.....	19
第三章 核糖对铝酸钠溶液种分过程的影响.....	20
3.1 不同添加量的核糖对铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布的影响.....	20
3.2 不同苛碱浓度下核糖对铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布的影响.....	22
3.3 不同添加量的核糖对产品氢氧化铝表面形貌的影响.....	24
3.4 产品氢氧化铝 X 射线衍射分析.....	26
3.5 小结.....	26

第四章	四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程的影响	28
4.1	四氢糠醇添加量对铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布的影响	28
4.2	四氢糠醇对不同苛碱浓度铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布影响	29
4.3	不同添加浓度下四氢糠醇对产品氢氧化铝表面形貌的影响	31
4.4	产品氢氧化铝 X 射线衍射分析	32
4.5	小结	33
第五章	四氢呋喃对铝酸钠溶液种分过程的影响	34
5.1	四氢呋喃添加量对铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布的影响	34
5.2	四氢呋喃对不同苛碱浓度铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布影响	35
5.3	四氢呋喃对产品氢氧化铝表面形貌的影响	37
5.4	产品氢氧化铝 X 射线衍射分析	39
5.5	小结	39
第六章	五元杂环类添加剂作用机理探索	40
6.1	引言	40
6.2	理论模型与计算方法	41
6.3	核糖的作用机理	42
6.3.1	核糖分子几何构型优化及净电荷数值	42
6.3.2	计算模型及作用机理	44
6.4	四氢糠醇的作用机理	46
6.4.1	四氢糠醇分子几何构型优化及净电荷数值	46
6.4.2	计算模型及作用机理	47
6.5	四氢呋喃的作用机理	49
6.5.1	四氢呋喃分子几何构型优化及净电荷数值	49
6.5.2	计算模型及作用机理	49
6.6	小结	51
第七章	结 论	52
参考文献		54
致 谢		59
攻读硕士学位期间主要研究成果		60

第一章 文献综述

1.1 绪言

铝是发展最快的金属产品，目前铝的产量和消费量均居有色金属首位^[1-4]。由于铝的应用广泛，世界铝的产销两旺，一直呈持续增长的趋势，进入21世纪后，世界铝的产销状况如表1-1所示。

表1-1 世界铝产销增长状况 单位：万吨

项目名称	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	年均递 增率(%)
氧化铝 产量	4811.9	4848.8	4978.5	5259.1	5487.2	5615.7	3.14
电解铝 产量	2441.8	2443.6	2607.6	2800.0	2992.3	3189.5	5.49
电解铝 消费量	2505.9	2372.2	2537.1	2760.5	2988.8	3165.0	4.76
再生铝 产量	819.7	762.4	764.9	765.6	756.0	760.5	—

氧化铝是炼铝的基本原料，每生产1吨金属铝需要消耗近两吨氧化铝(1.91~1.92t)，随着电解炼铝产业的迅速增长，氧化铝生产已经发展成较大的工业部门之一，目前世界90%以上氧化铝是用于生产电解铝。氧化铝的生产方法主要有碱法、酸法、酸碱联合法与热法等四种，但只有碱法成功的应用于工业生产。碱法即用碱(NaOH或Na₂CO₃)处理铝矿石，使矿石中的氧化铝转变成铝酸钠溶液，纯净的铝酸钠溶液即可分解析出氢氧化铝，经分离、洗涤后进行煅烧，便获得氧化铝产品。碱法生产氧化铝有拜耳法、烧结法和拜耳烧结联合法等。

目前世界近 90%氧化铝和氢氧化铝是用拜耳法生产的^[5]，拜耳法包括两个主要过程，过程一是：Na₂O 与 Al₂O₃ 分子比为 1.6 左右的铝酸钠溶液，在常温下，添加氢氧化铝作为晶种，不断搅拌，溶液中的 Al₂O₃ 便可以以氢氧化铝形式不断析出，同时 Na₂O：Al₂O₃ 的分子比不断增大，即铝酸钠溶液中的晶种分解过程。另一过程是溶出：已经析出的大部分氢氧化铝的溶液，在加热的同时又可以溶出铝土矿中的氧化铝水合物，这也是利用种分母液溶出铝土矿的过程。交替使用这两个过程就可以一批批地处理铝土矿，从中得出纯的氢氧化铝产品，构成所谓的拜耳法循环。其实质如下：



拜耳法具有流程简单、能耗低、产品质量好、纯度高、成本低等优点,但铝土矿的含硅矿物会造成氧化铝和苛性碱的大量损失,因此,拜耳法只能处理含硅低的高品位铝土矿(A/S 应大于 7)。

我国铝土矿为一水硬铝石型,与国外三水铝石和一水软铝石相比,主要存在的问题归纳起来有以下几个方面^[6, 7]: 由于主要采用混联法生产工艺,处理中、低品位铝土矿而造成氧化铝生产流程长、能耗高、生产成本低、产品质量差、劳动生产率低、建设投资大。为了找到适合我国铝土矿资源特点的溶出工艺,我国氧化铝工作者对此进行了大量的研究,提出了很多种新方法^[5],如选矿—拜耳法、石灰拜耳法、双流法、焙烧预脱硅“拜耳法溶出”、焙烧压力预脱硅—过量石灰拜耳法浸出工艺、预焙烧—拜耳法强化溶出等方法。虽然我国在一水硬铝石溶出方面已取得突破性进展,但对拜耳法种分工序的研究却很少,未能对现场生产提供有指导意义的理论依据。

晶种分解过程是拜耳法生产中耗时间最长的一个工序(一般为36~72h),且需加入很多晶种,而分解率一般也不超过55%,远远低于理论值。由于影响晶种分解的因素很多,如分解原液的浓度和苛性比值、温度制度、晶种数量和质量、分解时间、杂质、搅拌强度等,使晶种分解过程成为氧化铝工业生产技术发展的瓶颈之一。因此,如何强化晶种分解过程,缩短晶种分解时间,提高分解率,对提高企业经济效益具有重大的现实意义和应用前景。

1.2 过饱和铝酸钠溶液的性质及结构

多年以来,为了探索铝酸钠溶液的结构,许多研究者对铝酸钠溶液的密度、粘度、导电率、折射率、蒸气压和热化学性质进行了研究和测定,得到了一般性的规律^[8, 9]: 铝酸钠溶液的密度随溶液中氧化铝浓度的增高而直线的增大,并在所有苛性碱浓度和温度条件下,该比率相同;铝酸钠溶液的粘度随溶液浓度的增大和 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比的降低而急剧升高,高浓度的溶液尤为显著;铝酸钠溶液的电导率随溶液中 Al_2O_3 浓度的增加或溶液摩尔比的降低而降低;铝酸钠溶液的饱和蒸气压主要决定于溶液中 NaOH 的浓度, Al_2O_3 浓度的影响很小;铝酸钠溶液的热容,在25~90℃范围内受温度的影响较大,随温度升高,影响减弱。

成琼文等人^[10]对溶液粘度与温度、溶液中各成分浓度、苛性比等影响因素间的相互关系及其作用机理进行研究,得出铝酸钠溶液的粘度与其结构有着密切的关系。温度、溶液浓度和苛性比等因素影响溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 与聚合铝酸根离子间的相互转变,从而影响溶液的粘度。同时指出粘度与苛性比、温度和氧化铝质

量浓度之间的关系符合方程:

$$\ln\eta = -1.554 + 1.139\alpha_k + 0.01872\rho - 0.0503T \quad (1-2)$$

王雅静等人^[11-13]通过测定铝酸钠溶液的拉曼光谱证实,随着氧化铝浓度的增大,聚合铝离子 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 增多,溶液内部离子相互作用力增强,“分子”变大,因而表面张力增大。同时通过正交实验得到在 $\rho_{\text{Na}_2\text{O}}$ 为93.401~215.859g/L, $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为40.880~138.148g/L, 温度25~75℃条件下铝酸钠溶液表面张力和比热的回归方程:

$$\sigma = 69.6095 + 0.09607\rho_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.3337\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.2584T \quad (1-3)$$

$$C_P = 4.390 - 0.00429\rho_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.0009626\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.000532T \quad (1-4)$$

由此回归方程计算得出的表面张力和比热与实际测量值偏差较小,可以满足氧化铝生产的实际需要,为氧化铝生产提供了充分的理论依据。

铝酸钠溶液特殊的结构特点决定其物理性质迥异于一般的离子溶液,铝酸钠溶液的结构实际上主要指铝酸根阴离子的组成、结构和它们彼此之间以及铝酸根阴离子与溶剂之间的相互作用。过饱和铝酸钠具有很大的稳定性,氢氧化铝结晶析出的过程极为缓慢,但由于对溶液中铝酸钠阴离子的结构和行为还没有研究清楚,所以关于铝酸钠溶液的分解机理至今没有一致见解。关于铝酸阴离子的结构,许多研究者已提出了许多可能的结果,大致分为以下三种:

- 1) 铝酸钠溶液是单纯铝酸根离子存在下的真溶液;
- 2) 在铝酸钠溶液中,存在加水分解的氢氧化铝的胶状胶体;
- 3) 铝酸钠溶液虽为真溶液,但离子是以较复杂的状态存在的。

关于铝酸阴离子的结构,尽管存在大量争议,但大量的研究证实:在中等浓度以下的铝酸钠溶液中,铝酸根离子以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 形式存在;在温度较低的稀溶液中,以水化离子 $\text{Al}(\text{OH})_4^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ 形式存在;在温度较高或较浓的溶液中,发生 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子脱水,聚合成二聚离子 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$,它是铝酸钠离子的唯一聚合物;当 Al_2O_3 浓度在100~170g/L时, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 可以同时存在。

下里纯一郎^[14]通过测定铝酸钠溶液的粘度、导电率、比重等物理性质,认为铝酸根阴离子存在 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 AlO_2^- 两种形态,在低温低碱浓度范围内 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的晶体结构和Gibbsite氢氧化铝晶体的晶体结构相似,且铝酸根阴离子与氢离子键合作用明显。在浓度大、过饱和度高的溶液中铝酸根阴离子有明显的配合作用,接近非解离状态。

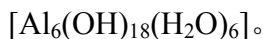
Moolenaar 等^[15]通过研究铝酸钠溶液的红外、拉曼、核磁共振谱后,认为低浓度过饱和铝酸钠溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 占绝对主要成分,而高浓度溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 脱水形成 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 桥联结构的 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 二聚离子。洪梅^[16]等测量了工业用浓度范围内铝酸钠溶液不同浓度、温度和制备历史条件下 ^{27}Al 核磁共振谱。发现中等浓度以下的化学位移在 80ppm 附近,高 Al_2O_3 浓度化学位移移向 70ppm,并认为中等浓度以下时铝酸根离子的存在形态为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,而在高浓度时铝酸钠溶液中除存在 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 外,还存在 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键的多核阴离子。陈念贻等^[17, 18]通过对铝酸钠溶液的物理化学性质和光谱性质研究,得到了与 Moolenaar 相似的结论,并认为在高苛性比溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 平衡共存。Carreira 等^[19-22]测试了 pH 为 8~14 的低浓度、高度过饱和铝酸钠溶液光谱后提出,铝酸根离子的性质随时间变化形成 $(\text{OH})_2[\text{Al}(\text{OH})_4]_n^{n-2}$ 型类聚合离子,当 $\text{pH} \geq 13$ 时, AlO_2^- 为溶液的主要成分。

柳妙修等人^[23, 24],丘国芳等人^[25]通过测定铝酸钠溶液的 IR、UV、Raman 光谱和 NMR 谱图认为特浓铝酸钠溶液除了含 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和二聚粒子 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 外,还含有其它缩聚铝酸钠根阴离子。孙素琴等人^[26]用近红外傅立叶变化拉曼光谱仪原位跟踪了铝酸钠溶液碳酸化过程发现代表 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子的 625cm^{-1} 处的拉曼光谱峰在通 CO_2 分解过程中会逐步减弱,而 430cm^{-1} 处和 540cm^{-1} 处的拉曼光谱峰会逐步增大,而这两个峰的位置与 $\text{Ba}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_{10}]$ 的拉曼光谱峰相同,表明分解过程中出现了二聚离子。

李洁等人^[27]通过大量结构计算和溶液结构测定认为中等浓度铝酸钠溶液中铝酸根离子主要形态为 S4 对称性的 $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^-$; 溶液 X 射线分析测得实验误差范围内铝酸根离子 $[\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^-$ 中 $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ 平均键长为 4.30; Al_2O 键长 $\gamma_{\text{Al}_2\text{O}}$ 随溶液苛性比从 1.48 增大到 3.787,由 1.867 单调递减到 1.782, Al_2O 键长随苛性比的变化可粗略表示为:

$$\gamma_{\text{Al}_2\text{O}} = 2.0735 - 0.1805 \cdot \alpha_k + 0.02735 \cdot \alpha_k^2 \quad (1-5)$$

式中 α_k 为苛性比,即铝酸钠溶液中苛碱折合成氧化钠摩尔浓度与溶液中氢氧化铝折合氧化铝的摩尔浓度之比。在 α_k 低于 2.5 的溶液中,同时形成 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 离子对和 $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$ 、 $[\text{Al}_2(\text{OH})_7]^-$ 、 $[\text{Al}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 二聚离子,其中 $[\text{Al}_2(\text{OH})_7]^-$ 不稳定,仅存在于低浓度高饱和溶液中;当 α_k 大于 2.5 时,溶液中只存在 $[\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^-$ 铝酸根离子。稳定和介稳状态的溶液中观测不到三聚或聚合度更高的铝酸根离子。通过对铝酸钠溶液结构的研究李洁等人提出了铝酸钠溶液生长的基元结构为六配位八面体铝酸根及其聚合物:



Watling 等^[28]通过对氧化钠浓度大于 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 铝酸钠溶液的红外光谱和拉曼光谱研究后认为, 铝酸根离子的存在形态与 Al_2O_3 的浓度有关, 当 Al^{3+} 浓度为 $4\sim 5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 溶液的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 含量达最大值, 而其它浓度下, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 脱水形成 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 桥联结构的铝酸根离子, 高苛性比时还可能有 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 。

张牧群等^[29]应用密度泛函理论以及 DFT/COSMO 溶剂模型, 基于 UHF/BLYP/DNP 水平对高苛性比中等浓度铝酸钠溶液中各类离子的溶剂化作用进行了研究, 结果表明: 在高苛性比中等浓度铝酸钠溶液中, 铝主要以水合 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子和 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+ \text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子对形式存在, 同时还存在中性水合分子 $\text{Al}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$ 。

李洁^[30]和赵继华^[31]等人用 33kHz 超声处理 Na_2O 浓度为 1.74 和 2.26 mol/L 铝酸钠溶液后测定其拉曼光谱, 对比发现在超声处理的铝酸钠溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子的特征谱线的 625cm^{-1} 峰强度大幅度减弱, 而二聚离子 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_2^{-6}$ 的 540cm^{-1} 特征峰基本消失, 说明 33kHz 超声处理铝酸钠溶液可以解聚溶液中的 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_2^{-6}$ 二聚离子, 降低 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子浓度, 促使其转化为某种过渡态阴离子。上述现象可以解释超声波处理的铝酸钠溶液在一定温度下种分, 可以提高分解率。

过饱和铝酸钠溶液的结构具有相当的复杂性, 在分解过程中, 不同浓度的铝酸钠溶液可能与其周围介质发生的某些过程也不尽相同, 这种铝酸根离子结构的变化直接关系到氢氧化铝结晶的过渡态, 造成铝酸钠溶液种分过程机理的复杂性。

1.3 铝酸钠溶液种分过程强化途径

随着我国加入 WTO, 我国氧化铝工业面临的是整个国际市场的竞争, 若不致力于发展砂状氧化铝, 则无法在激烈的市场竞争中占有一席之地, 然而我国氧化铝生产中晶种分解过程存在有分解率低、分解时间长、种子比大等问题。因此, 强化种分过程, 缩短分解时间, 提高分解率, 对提高我国氧化铝工业的竞争力具有重大的现实意义。目前, 国内外强化种分过程的方法主要有^[31, 32]: 外场强化、晶种活化和添加剂强化等。

1.3.1 外场强化

在铝酸钠晶种分解过程中外加超声波、磁场等物理手段以促进溶液的分解, 提高其分解率, 近年来已成为强化研究的一个热点。赵继华^[31]首次研究了超声场对拜耳法晶种分解过程的强化效果, 发现 20kHz 和 33kHz 两种频率的超声场都可以大幅度地提高晶种分解的分解速度, 将分解率为 45% 的时间由 30h 缩短至 15h, 反应的活化能由 68kJ/mol 降低到 35kJ/mol 。不同频率的超声场对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结

晶过程影响的具体方式不同。20kHz促进颗粒的附聚和长大过程,提高产品的平均粒度 $3.7\mu\text{m}$,33kHz超声场更有利于二次成核过程。两种频率的超声场都不影响铝酸钠溶液的一次成核。另外,铝酸钠溶液的Raman光谱表明,在超声场处理后,二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_2^{-6}$ 完全解聚,部分 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子转变成了某种过渡态离子。

陈国辉^[33-35]基于铝酸钠溶液晶种分解的经典二级反应,结合不规则的分形介质上的非经典扩散行为导致的奇异动力学行为,运用分形反应动力学的方法,考察了高固含下超声强化和温度对铝酸钠溶液晶种分解的动力学的影响。超声波强化铝酸钠溶液晶种分解在较低温度和较低频率情况下,前期可以通过促进次生晶核的生成,增大晶种的形貌不规则性提高谱维数进而促进铝酸钠溶液晶种分解动力学速率,提高分解率;升高温度则可以增大晶种的表面活性,增大谱维数,进而在前期提高晶种分解速率,增大分解率。

刘吉波^[36]通过量热、频谱分析、化学分析等手段初步探讨了铝酸钠溶液超声波作用的能量及分布关系;通过声致荧光法研究了铝酸钠溶液声场分布及声场性质;通过拉曼、核磁共振、EPR、分子动力学模拟及自由基反应特性探讨了超声波作用于铝酸钠溶液种分过程的机理,并由超声波作用于种分过程的机理初步探索了超声波应用及强化途经。通过不同温度条件下恒温种分过程的对比实验,发现只有在中等温度下,同时超声波功率足够强的时候,超声波对铝酸钠溶液的强化作用才能够实现,且超声波作用后的铝酸钠溶液生成的六边形氢氧化铝晶体薄片更多,从而有可能造成其堆积更有序,生成晶核速率加快。

韩颜卿^[37]研究了磁场对氧化铝厂拜耳法铝酸钠溶液晶种分解的强化作用。在实验室条件下使分解前的铝酸钠溶液通过由通用电磁铁产生的固定磁场,然后对磁化的分解原液和未磁化的分解原液进行同等分解条件下的对比试验。在磁场强度为 $8.0\sim 23.9\text{kA/m}$ 的条件下将分解原液进行磁化处理,可以明显提高分解速度,并且磁场强度为 23.9kA/m 时提高效果最为明显。磁场强度一定时,溶液在磁场中的停留时间相对延长,磁化效果越明显。但磁化时间大于 0.34s 时,对分解率的影响不甚明显。采用磁化技术处理晶种分解原液时,随着溶液流速增大,分解率增值减小。对原液进行磁性处理具有较大工业应用价值,且工艺流程及设备简单。

1.3.2 晶种活化

活性晶种能提高晶种分解过程的分解速度,是强化分解的有效方法。铝酸钠溶液分解是从晶种表面开始的,但并不是所有的表面都起作用,只有表面上的微观缺陷、晶种的棱和角才是活性点。因此,通常利用机械粉碎或加热脱水使晶体粉碎,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。

上官正^[38]经过探索和试验发现,可用简单的热活化和机械活化相结合的办法活化工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$,制得活性大的细晶种。固体的机械活化比热活化有效,但只用机械活化还达不到制取 $1.0\mu\text{m}$ 以下的细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对晶种活性的要求。在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 、真空度 $52\sim 65\text{kPa}$ 下,煅烧工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 10min 左右,然后用振动磨磨 10min,得到活性大的晶种,可从铝酸钠溶液中分解析出质量平均粒度小于 $1.0\mu\text{m}$ 的 Gibbsite 氢氧化铝晶型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

Вольф 等人向铝酸钠溶液中添加焙烧窑窑灰,分解 $55\sim 72\text{h}$ 制出活性晶种。进一步研究的结果表明,在种分溶液中添加的晶种中混入 $1.6\%\sim 9.8\%$ 的焙烧炉粉尘,可使分解速度提高至原来的 $1.44\sim 2.7$ 倍,且还可稳定产品的粒度分布。Paramzin S.Z.在离心装置中对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的活化过程进行了研究。其结果表明,在 $5\sim 20\text{min}$ 时,细颗粒继续破碎为定向分布的片状晶体,表面积保持不变,继续活化到 $20\sim 60\text{min}$ 时,片状晶体发生塑性变形;当活化时间超过 70mi 后,样品的机械能转变为热能。

Hideo Miki^[39]通过水力旋流器回收结晶器中的细颗粒,用泵输送到结晶器,使细颗粒成为晶种分解过程的结晶中心,其中水力旋流器和泵既作为回收、传输装置,又是进一步粉碎细颗粒、活化细颗粒的处理器,在促进结晶的同时又简化了流程。Францин 提出了把分子比为 1.3 的铝酸钠溶液冷冻至温度 -78°C 来制取活性晶种,只需 10min 就可制得粒子大小为 $0.1\mu\text{m}$ 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。用这种晶种分解 6h 就可得到分子比为 6 左右的溶液,既可以提高分解速度又可以提高分解的深度。

谢雁丽^[40-42]等用醋酸、磷酸等酸类对工业晶种进行处理来制取活性晶种,并通过分解试验检验了晶种的活性,对活性晶种的作用机理也进行了初步探讨,推测工业晶种用酸处理后, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体表面被酸腐蚀而使晶体的顶点、棱边及缺陷增加,从而增加了晶种的活性。当用醋酸处理时,低温和高浓度有利于增加种子活性;而当用磷酸处理时,则应采用高温但浓度不易太高。

尹建国^[43]等对晶种进行机械活化,并且通过 X 射线衍射和量化计算对活性晶种的作用机理进行探讨,研究发现相对于未活化的晶种,机械活化后的晶种微晶尺寸 D 未发生太大变化,但晶格畸变 ε 率却明显升高,晶种的活性也明显的提高了。

1.3.3 添加剂强化

根据我国氧化铝厂生产现状,在不需对现有工艺进行大量改动的前提下,添加剂强化铝酸钠溶液的晶种分解过程是一种极其经济可行的方法。一般认为,氢

氧化铝从铝酸钠溶液中的分解反应是多相反应，它可分为以下五个步骤，如图1-1所示：① $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的体扩散；② $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 向反应区的边界层扩散；③ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 经表面反应析出；④ OH^- 边界层扩散；⑤ OH^- 体扩散，其中③为控速步骤^[44]。而改变晶种表面润湿性或改变铝酸钠溶液的特性可使铝酸根离子在晶种表面的吸附变得更容易而达到强化分解的目的。对于不同类型的添加剂，其作用机理有各不相同，分解中常用的添加剂主要分为无机盐添加剂和有机物添加剂两大类。

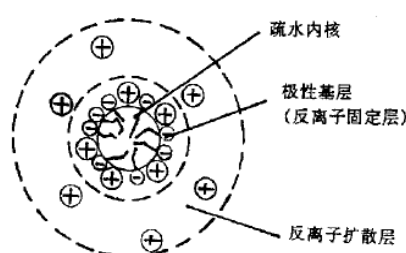


图1-1 离子型胶团结构示意图

1.3.3.1 无机盐添加剂

向铝酸钠溶液中加入铝盐(AlF_3 , 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)^[14]和铁盐^[45]，当其添加量达到或超过溶液中氧化铝含量的1%时，即可促进铝酸钠溶液的分解过程。这是因为铝盐或铁盐的晶体与其相接触的铝酸钠溶液相互作用，使溶液变为中性，在中和过程中生成胶体氢氧化铝，这些铝胶质点便成为加速其余部分铝酸钠溶液分解的结晶核心，从而强化铝酸钠溶液的分解过程。但析出的氢氧化铝粒度很小，过滤困难，难以在工业上应用。该法可用来制造活性晶种。

1.3.3.2 有机添加剂

有机添加剂多是用来促进氢氧化铝颗粒的附聚或消除有机物对氢氧化铝结晶长大的毒害作用来达到增加氢氧化铝粒度，减少成品氢氧化铝中细粒子含量的目的。

为了获得大粒径的氢氧化铝产品，提高过饱和铝酸钠溶液的种分分解率，人们研究了各种添加剂对晶体附聚、长大的影响。Gnrya B. & Brown N.^[46]研究发现 Ca^{2+} 能够加强晶体附聚，增强颗粒的强度，所需的 Ca^{2+} 量随晶种形状不规则程度的增加而减少，几乎所有的 Ca^{2+} 都参加附聚，不会残留在溶液中，也不影响下一步的种分。Harvey R.L.^[47]认为可以加入少量的絮凝剂，使小颗粒之间更容易形成松散附聚体，有更多的时间等待足够粘合剂的生长，从而形成更多的有效附聚。

另外, 由于颗粒表面包裹着液层, 如果加入能够引起颗粒表面疏水的添加剂, 则不仅可以促进附聚的发生, 也可加速晶体的生长及二次成核, 目前最有效的疏水剂是脂肪醇及其衍生物。

Robert P. Mahoney^[48, 49]则认为加入结构为 $-(CC(R)C(O)N(R')OR^2)-$ (其中 $R=H$ 或是 H 的替代物, $R, R'=H$, 阳离子或低分子量的烷基)的羟肟化聚合物, 可以促进氢氧化铝的结晶; Peter A. Dimas^[50]在添加了1~200ppm 的聚乙二醇后, 提高了铝酸钠溶液的分解率; Allied Colloids^[51]公司使用硅油和矿物油的混合物作为添加剂, 也取得了较好的效果。

Lester A.D.Chin^[52]把矿物油、脂肪醇和它们的衍生物加入到分解溶液中使溶液中的细粒子在高苛碱浓度下附聚。Moody^[53]研究认为某些矿物油和硅烷油可作为结晶助长剂, 葡聚糖和合成聚合物(丙烯酸的同聚物或共聚物)的添加可以促进种分过程的附聚过程。Roe等^[54, 55]认为加入分子量范围为50,000~40,000,000的葡聚糖可以改善产品粒度。J.Hachgenei等^[56]选择聚丙三醇作为种分添加剂, 最终获得了较大粒径的 $Al(OH)_3$ 晶体。

吴玉胜^[57]等选择自制 I_3 (脂肪酸)、 I_{32} (脂肪酸+烷基苯磺酸钠)、 I_{33} (脂肪酸+烷基磺酸钠)三种物质作为添加剂, 研究结果表明试验用添加剂有效抑制了二次成核的发生, 促进了附聚的进行, 适宜的添加量不仅能增大附聚进行的临界半径, 使附聚可以在不同粒级的颗粒间发生, 而且还促进了晶粒间的交互生长, 使一些结构松散、形状不规则的多晶体转变为具有镶嵌式结构的球形颗粒, 有利于产品粒度的提高。添加剂(脂肪醇类)的作用就是在氢氧化铝细粒上形成疏水性表面来强化氢氧化铝颗粒之间的有效碰撞次数, 使新析出的氢氧化铝把它们粘接在一起。

陈文汨和阳征会^[58, 59]等研究了结晶添加剂对铝酸钠溶液加种分解过程中的二次成核、附聚的影响, 研究表明结晶添加剂能降低二次成核过程临界成核半径, 加快二次成核、附聚过程中细粒子之间的附聚, 减少溶液中的细粒子数, 从而加速溶液中氢氧化铝的析出。将结晶添加剂应用到某铝厂精液的种分过程, 发现产品的粒度得到了粗化, 产率也得到了提高。

近几年里关于添加表面活性剂来提高分解率的报道越来越多^[60, 61], 添加剂由于具有定向排列、界面吸附等一些特殊效应, 使其在氧化铝工业中得到了广泛应用。表面活性剂^[62, 63]指的是这样一类物质, 它在加入很少量时即能大大降低溶剂表面张力, 改变体系界面组成与结构, 改变界面性质。不仅如此, 表面活性剂在溶液中达到一定浓度以上, 会形成分子有序组合体, 从而产生一系列重要功能。

表面活性剂的分子结构具有不对称性的特点, 整个分子可分为两部分, 一部

分是亲油基,另一部分是极性基团。因此,表面活性剂分子是一种两亲分子,具有即亲油又亲水的两亲性质。表面活性剂的疏水基主要有:各种碳氢基团,碳氟基团,聚硅氧烷链,聚氧丙烯基等。表面活性剂的亲水基种类繁多,包括极性和非极性的各种基团,如:羧基、硫酸基、磺酸基、磷酸基、胺基、膦基、季铵基、酰胺基、聚氧乙烯基等。

薛红等^[64]认为添加表面活性剂类添加剂能够强化铝酸钠溶液分解,添加混合表面活性剂和聚合物类表面活性剂的强化作用更明显。添加剂既能强化小晶粒附聚,又能促进晶体生长。

赵苏等^[65, 66]采用自制的不饱和脂肪酸阴离子表面活性剂的有机溶液作为添加剂,采用湿筛分析法、扫描电镜、磨损系数测定等手段,在研究添加剂对种分分解过程影响的基础上,对铝酸钠溶液物理化学性质的变化进行研究,研究表明不饱和脂肪酸型阴离子表面活性剂的添加可以强化分解过程,使溶液的分解率提高5%左右;同时能提高产品氢氧化铝的质量,使氢氧化铝的粒度增大近2%,强度提高4%左右。杨毅宏和毕诗文等^[67]考察了不同类型的表面活性剂对铝酸钠溶液种子搅拌分解过程分解率的影响,试验结果表明在铝酸钠溶液种子搅拌分解过程中,加入少量的高分子聚合物可强化分解过程的进行,可使分解率提高;使用单一添加剂时,阴离子型大分子量添加剂的效果明显,24h可使分解率提高6%左右。

张斌等^[68-71]采用石蜡油、硬脂酸和阳离子表面活性剂等进行了有机添加剂的研究。研究表明当添加剂最低用量为溶液重量的0.5%,最高用量为溶液重量的2%时,与未加添加剂的空白相比,大于45 μm 的产品最低从59.21%提高到67.34%(体积百分比),最高可从79.73%提高到98.42%。在适宜范围内,随着添加剂的增加,产品氢氧化铝的粒度也增加。其中加入硬脂酸可以吸附在颗粒表面,使种子表面疏水;而石蜡油是非极性油,在两个或多个颗粒团聚时起着“桥梁”作用。有机化合物添加剂强化种分的主要作用在于:提高铝酸钠溶液的分解率,促进细颗粒的附聚同时降低有机化合物杂质(例如草酸钙等)对种分的影响。

陈锋等^[72-74]选取Tween-81非离子型表面活性剂与二十一碳烷组成油性添加剂,研究了在不同添加量下和不同配比下对铝酸钠溶液分解产生氢氧化铝和氧化铝的粒度、强度及分解率的影响,考察了产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 的强度和粒度之间的关系,探讨了添加剂影响铝酸钠溶液晶种分解的相关机理。研究表明:Tween-81型非离子油性添加剂可改变种分氢氧化铝的结晶结构,形成近似球形的氢氧化铝,有利于提高 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的抗磨损能力;脂肪酸质量分数在15%~22.5%间, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 在强度和粒度方面呈相一致的对应关系,添加剂可促进 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的附聚,降低细粒子分布,提高 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 的粒度和强度,但对提

高分解率作用不大；提高 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度最好的添加剂配比，不一定使 Al_2O_3 粒度达到最好， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度过大时，会引起其强度降低，导致 Al_2O_3 粒度下降。

1.4 量子化学方法及 DMol3 软件包计算原理

上个世纪 80 年代以后，随着高速电子计算机的广泛应用，量子化学诞生开始发展迅速。大量的基于量子化学和分子力学的软件的出现，使许多化学工作者又增加了一种科学研究的重要工具，除了针对分子开发的量子化学软件外，针对固体、晶体、一维和二维周期结构而开发的量化软件也有很多，比较知名有剑桥大学开发的 CASTEP 和 VASP、荷兰科学家开发的 ADF 等等。这些软件已经广泛的被应用于掺杂晶体的物性研究、晶体表面的研究以及小分子在晶体表面吸附的研究，如：D.E. Jiang 等人^[75]应用量化软件 VASP 对 H_2S 在铁晶体表面进行了研究；Xiaojing Wang^[76]等人分别应用 CASTEP 软件、ADF 软件和 DMol3 软件对环丙烷在铜表面的吸附进行了研究，而这些软件对吸附后吸附复合体的结构和性质的预测与实验的结果非常的符合。

虽然量子化学方法已经应用的相当广泛，但是对于氢氧化铝晶体的研究却很少。其中最主要的原因就是氢氧化铝晶体这一研究体系过于庞大，一个氢氧化铝单胞中含有 56 个原子。在为数不多的对氢氧化铝晶体的理论研究中，Johannes Frenzel^[46]等人的研究意义重大，他们分别应用晶体模型以及分子簇模型对氢氧化铝晶体和表面进行了研究，而在应用晶体模型进行研究的时候，分别应用了 ABINIT 软件的近自由电子近似、广义梯度近似密度泛函方法(GGA-DFT)和紧束缚近似 DFT 方法。

通过对晶体内化学键等方面的比较，得出以下结论：应用分子簇等非晶体近似模型研究氢氧化铝晶体得出的结论与实际情况相比偏差很大，而应用晶体模型得出的结论是可靠的。在晶体模型中，应用紧束缚近似模型和基于平面波的模型研究氢氧化铝所得的结果都是可靠的，但紧束缚模型相对于基于平面波 DFT 的方法运算量较小。此外，Julian D. Gale 等人^[77]应用 CASTEP 软件和 SIESTA 软件对 gibbsite 型和 bayerite 型氢氧化铝晶体模型进行了几何结构优化，并对优化后的晶体进行了相关研究。在优化过程中，分别使用了 LDA 和 GGA 作为交换相关函数，研究表明应用 GGA 会使优化后的晶格偏大，而应用 LDA 则会过分的压缩了晶格的大小，相对而言，应用 GGA 作为交换相关函数，得到的结果更为接近实验值。

在本实验中主要应用 DMol3 软件包对模型进行计算。DMol3 软件包能带计算基本原理包括两大部分，即紧束缚近似、数值基组近似和冻芯近似。

(1) 紧束缚近似(Tight-Binding method)

晶体中电子的运动用 Bloch 波来表示，但当电子接近某个原子时，原子势场

对电子则有较强的束缚作用,因此电子的运动状态显示出原子轨道的特性。Bloch 于 1928 年提出能带理论时就应用这一原理,即用原子轨道的线性组合来构造晶体中电子的 Bloch 波,一般用 Φ 表示晶体中电子的波函数。

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_l} e^{ik \cdot R_l} \phi(r - R_l) \quad (1-6)$$

(2)数值基组以及冻芯近似

Dmol³ 是在原理上^[78, 79]与离散变分方法(DVM)类似的一种第一原理量子化学软件包,离散变分方法(DVM)是对实空间团簇方法的一种数值上的实现,它采用原子轨道数值基作为基组,用数值积分方法自洽求解 Kohn—Sham 方程。其基本原理仍然是紧束缚近似,但用来展看 Bloch 波的原子轨道系数数值基组。由于采用的是数值基组,因此矩阵元中积分的计算是通过对三维空间中离散点上的数值求和实现的。在 Dmol³ 中,除了可以选取自由原子的数值波函数作为基(MIN)之外,也可以双数值基(DN)、双数值基加极化扩展轨道的双值扩展基(DNP),或者双数值基加 d 类扩展轨道的双值扩展基(DND)。后三种处理可以使求解 Kohn—Sham 方程时变分自由度更大,而 DNP 基组在理论上是最好的基组。在实际工作中,为了提高计算效率,往往要进行进一步的近似。因为原子的内层轨道受周围原子或固体环境的影响较小,在计算中可以将内层轨道“冻结”起来,而将原子的外层轨道作为价轨道,这就是所谓的冻芯近似(Frozenscore Approximation)。

1.5 本课题的提出

长期以来,强化铝酸钠溶液加晶种分解过程和探索添加剂的作用机理一直是研究者们关注的重点,在主要的几种强化途径中,选择合适的添加剂不失为一种有效的方法。国内外关于添加剂的研究还停留在实验阶段,而且添加剂的选择随意性也很大,尤其是在添加剂的作用机理和添加剂分子的设计原则方面的研究还很少。

铝酸钠溶液的复杂结构决定了其研究的复杂性,要将这一复杂过程简单化,选择合适的探针分子尤为重要。从实验的角度只能从比较宏观的方面对探针分子作用规律进行探索,但难以找出此过程的主要矛盾和影响因素。但是,通过实验研究作用规律的同时,辅助应用量子化学方法,则可以对复杂过程的机理进行更加深入的研究,从而为添加剂分子的设计提供参考原则,为探究添加剂作用机理提供一个更好的切入点。

研究表明,含有相临羟基的多元醇化合物对铝酸钠溶液的种分分解有强烈的抑制作用,而长碳链的一元醇、醚类化合物则有一定的强化作用。五元杂环类化合物分子中既有醚基,又有一定数目的羟基,其独特的结构引起我们的关注。所以本文选择一组五元杂环化合物,即核糖、四氢糠醇和四氢呋喃作为探针分子,通过分析分解率、产品氢氧化铝粒度以及表面形貌的变化情况,探讨五元杂环化合物对铝酸钠溶液种分过程的作用机理,探索杂环上羟基个数对种分过程的影响,并结合量化计算方法计算模型的优化几何构型、态密度、总能量、原子净电荷数等,为添加剂的分子设计提供理论依据。

第二章 种分实验及分析方法

2.1 实验方法

2.1.1 铝酸钠溶液与晶种的制备

在搅拌和加热情况下，称取一定量分析纯的氢氧化钠于一定体积的蒸馏水中，再加入一定量的工业级氢氧化铝，4—5h 后用定性滤纸抽滤得到高苛碱浓度的铝酸钠溶液，溶液苛性比 α_k (氧化钠与氧化铝分子比) 为 1.40。

蒸馏水洗涤工业级氢氧化铝至中性后干燥，过 325 目国产标准筛，取筛下部分混合均匀作为晶种。

2.1.2 实验流程图

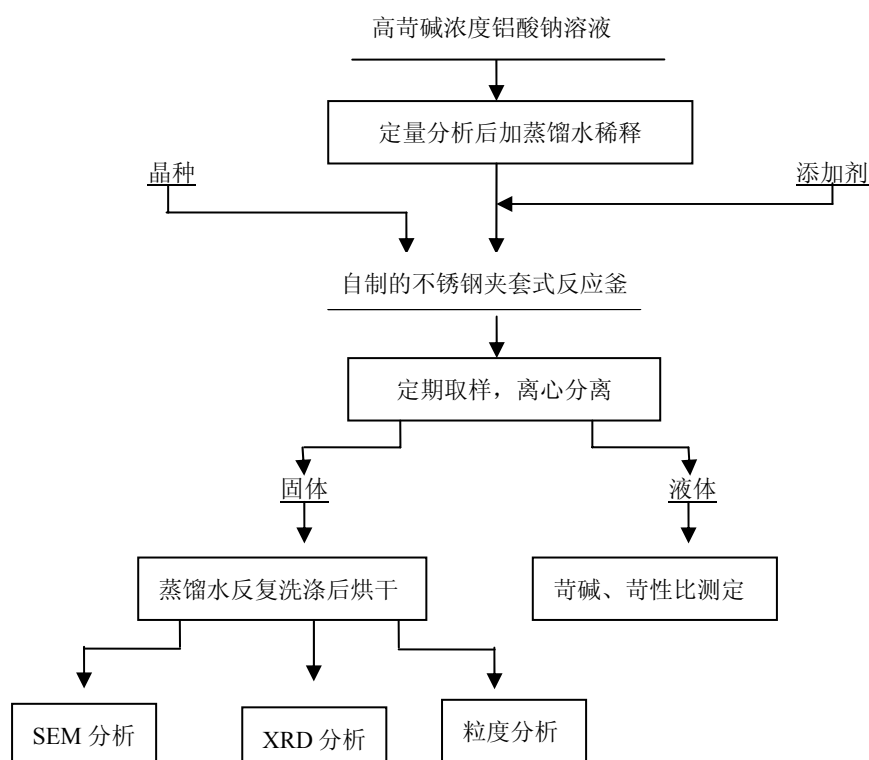


图 2-1 分解实验流程图

本实验主要研究苛碱浓度对铝酸钠溶液种分过程的影响，因此苛性比、晶种添加量、温度以及搅拌速率都保持恒定。将稀释到一定苛碱浓度的铝酸钠溶液 500mL 加入到搅拌速率为 140r/min 的恒温水浴分解槽中，待溶液温度恒定，先

后加入定量的添加剂和晶种氢氧化铝。种分时间为 8h，定时取 10mL 浆液放入离心机中离心分离，取上层清液进行苛碱和苛性比分析。底层的固体用蒸馏水洗涤离心三次，一部分在 MS2000 型激光粒度仪上进行粒度分析，其余在干燥箱中干燥，进行 SEM、XRD 测定。

2.1.3 主要试剂与仪器

表 2-1 主要试剂列表

药剂名称	级别	生产厂家
氢氧化钠	分析纯	河南焦作
氢氧化铝	工业级	长城铝业公司
核糖	分析纯	长沙欧迈生物科技有限公司
四氢呋喃	化学纯	湖南汇虹有限公司
四氢糠醇	化学纯	中国医药集团上海化学试剂公司
无水乙醇	分析纯	天津科密欧化学试剂公司

表 2-2 主要仪器列表

设备名称	设备型号	生产厂家
恒温浴槽	HWC-51	上海光学仪器厂
变频调速搅拌机	JBV-II	常州国华电器有限公司
离心机	800B	上海安亭科技仪器厂
水循环真空泵	SHZ-3	河南杜甫仪器厂
扫描电子显微镜	JSM-6360LV	日本 Jeol 公司
全自动转靶 X 射线衍射仪	D/max2550	日本理学
激光粒度仪	MS2000	英国 Malvern 公司

2.1.4 实验装置示意图

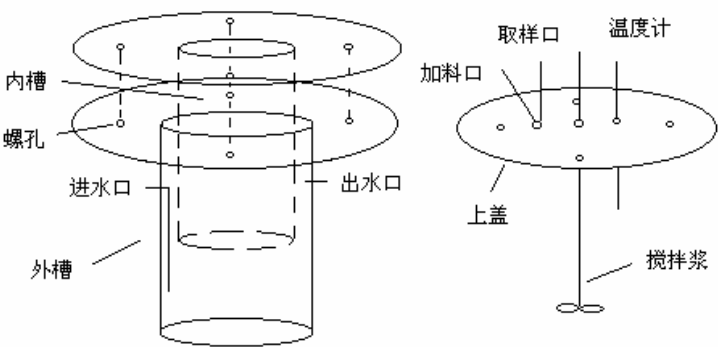


图 2-2 分解槽示意图

铝酸钠溶液种分试验反应槽为不锈钢间歇式反应釜(见图 2—2)，反应器有效容积 0.8L。

2.1.5 标准溶液的配制

1. 锌标准溶液

称取 49.70gZn(Ac)₂·2H₂O 于烧杯中，加入适量蒸馏水稀释后，加入 15ml 冰醋酸，然后将溶液稀释至 7L。移取 50.0ml 锌标准溶液于 250ml 锥形瓶中，滴加 2 滴二甲酚橙指示剂，然后加入 20ml 六次甲基四胺缓冲液，用已知浓度的 EDTA 标准溶液滴定溶液由紫红色变为黄色即为终点。

锌标准溶液浓度计算公式如下：

$$C = C_0 \times V_0 / V \quad (2-1)$$

式中 C ——锌标准溶液的摩尔浓度：mol/L

C_0 ——EDTA 标准溶液的摩尔浓度：mol/L

V_0 ——所用 EDTA 标准溶液的体积：ml

V ——所用锌标准溶液的体积：ml

2. EDTA(0.09614M)标准溶液

乙二胺四乙酸二钠盐，通常又称为氨羧络合剂 III，简称为 EDTA。其分子式为 C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂·2H₂O(简称为 Na₂H₂Y·2H₂O)其分子量为 372.25，为无臭、无味、无毒的白色结晶粉末。在通常实验室条件下，约吸附 0.3% 的水分，该水分于 80℃ 时失去。于 100—140℃ 烘干或将其放置于有五氧化二磷的干燥器中，则逐渐失去结晶水。无水 EDTA 在 160℃ 以下不分解不变色，若加热时发生变色则说明有杂质存在。称取 36.5gEDTA，溶于 0.2 升热水，冷却后稀释至 1 升，混匀。称取定量锌粉，加入 10ml 盐酸(1:3)，溶解后加入 3 滴二甲酚橙指示剂，用质量分数为 20% 的六次甲基四胺溶液滴至紫色后过量 10ml，然后用配制好的 EDTA 标准溶液滴定，当溶液由紫红色变为黄色时即达到终点。

EDTA 标准溶液浓度计算公式如下：

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

式中 C ——EDTA 标准溶液的摩尔浓度：mol/L

m ——锌粉的质量：g

M ——锌粉的摩尔质量：g/mol

V ——所用 EDTA 标准溶液的体积：ml

3. 盐酸溶液(稀盐酸: 0.09859M)

量取 8.5ml 的浓盐酸稀释至 1 升, 混匀后标定。称取 m 克硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 分子量为 190.71) 于锥形瓶中, 加水溶解, 以甲基红为指示剂, 用配制的盐酸滴定由黄色恰变为浅红色, 即为终点。

盐酸的浓度计算公式如下:

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

式中:

C ——待标定盐酸的摩尔浓度: mol/L

m ——称取硼砂的重量:g

M ——硼砂的摩尔质量:190.71 g/mol

V ——盐酸的滴定体积: ml

4. 其它试剂

表 2-3 其他试剂列表

NaAc+Hac 缓冲溶液	PH=5.2~5.9
BaCl_2	5%(重量百分比)
水杨酸钠	10%(重量百分比)
绿光—酚酞指示剂	(1+5)
绿光—酚酞指示剂	(1+1)
二甲酚橙指示剂	0.5%

2.2 苛性碱的分析

构成铝酸钠溶液的基本成分是 Al_2O_3 和 Na_2O 。在铝酸钠溶液中的 Na_2O , 包括与氧化铝反应生成铝酸钠的 Na_2O 和以 NaOH 形态存在的游离的 Na_2O , 它们都是苛性碱(Na_2O_k)。铝酸钠溶液的浓度用每升铝酸钠溶液中所含氧化铝(Al_2O_3)及碱(Na_2O)的克数(g/L)表示。苛性比值是指所含的苛性碱(Na_2O_k)与氧化铝(Al_2O_3)的摩尔数之比。

苛性比值(α_k)= Na_2O_k 摩尔数/ Al_2O_3 摩尔数

=(Na_2O_k 的质量 $\times 102$)/(Al_2O_3 的质量 $\times 62$)

$$=1.645 \times \text{Na}_2\text{O}_k \text{ 的质量} / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 的质量}$$

苛性比值(α_k)可以用来表示铝酸钠溶液中氧化铝的饱和程度以及溶液的稳定性,因此是铝酸钠溶液的一个重要特性参数,也是氧化铝生产中一项重要的技术指标。在一定温度下,氧化铝的溶解度随着苛碱浓度的提高而增大,当苛碱浓度提高到一定值时,氧化铝的溶解度达到最大值。此后氧化铝的溶解度即随着苛碱浓度的提高而减少。当苛碱浓度一定时,氧化铝的溶解度随着温度的提高而增大。本文苛碱浓度分析采用北京冶金工业出版社出版的有色金属工业分析丛书《轻金属冶金分析》^[80]中“铝酸钠溶液分析”的标准方法:

- (1)40mlBaCl₂ 溶液;
- (2)加质量分数为 10%的水杨酸钠溶液 10ml;
- (3)加碱样 10ml;
- (4)加 6 滴 1+1 绿光酚酞指示剂;
- (5)用 0.09859mol/L 的盐酸滴至灰绿色为终点。

计算公式如下:

$$C = C_0 \times V_0 / 2 \quad (2-4)$$

式中 C_0 ——稀盐酸的摩尔浓度: mol/L

C ——苛碱的摩尔浓度: mol/L

V_0 ——稀盐酸标准溶液的滴定体积: ml

V ——铝酸钠溶液的体积: ml

2.3 氧化铝的分析

我国氧化铝浓度分析在工业上多采用以酚酞为指示剂,氢氧化钠反滴定过量盐酸的方法测定全碱,以二甲酚橙为指示剂,硝酸锌反滴定过量 EDTA 测定氧化铝的连续测定方法。该连续测定法在氧化铝生产控制分析中施行多年,但因其存在下述弊端而难以满足高准确度和高精确度的要求。首先,因酚酞指示剂在酸性水溶液中溶解度小,形成很多微粒沉淀,相当于在溶液中加入很多结晶种子,从而加速 EDTA 的析出,当加入铝酸钠溶液后会产生大量氢氧化铝沉淀,处理不当就会使氧化铝的值偏低。其次,由于酚酞的变色范围随温度的变化而变化,这样很容易使滴定终点发生波动。因此进行高精密度分析是采用流动注射与分光光度连用进行仪器分析^[81]。本文参照北京冶金工业出版社出版的《联合生产氧化铝控制分析》^[82]和《分析化学简明教程》^[83]中关于铝离子的测定方法,基本步骤如下:

- (1) 加 EDTA 标准溶液 10ml;
- (2) 加 10ml 试样(取原反应液 2ml 配制成 100ml), 煮沸;
- (3) 加 pH=5~6 的 HAc-NaAc 缓冲液 10ml;
- (4) 加二甲酚橙指示剂 2 滴;
- (5) 用 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 标准溶液滴至紫红色。

氧化铝浓度的计算公式如下:

$$m = 51 \times C_0 \times V_0 / V \quad (2-5)$$

式中 m ——铝酸钠溶液中氧化铝质量浓度: g/L

V ——铝酸钠溶液的体积: ml

C_0 ——锌标准溶液的浓度: mol/L

V_0 ——锌标准溶液滴定的体积: ml

2.4 氢氧化铝的粒度分析

将用蒸馏水洗涤离心过的氢氧化铝固体, 在英国 Malvern 公司的 MS2000 型激光粒度仪上进行粒度分析。

2.5 扫描电镜(SEM)测定

将干燥的氢氧化铝种分样品及晶种采用日本 Jeol 公司的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜进行 SEM 分析。

2.6 X 射线衍射(XRD)测定

将干燥的氢氧化铝种分样品采用日本理学的 D/max2550 型全自动转靶 X 射线衍射仪进行 XRD 分析。

第三章 核糖对铝酸钠溶液种分过程的影响

3.1 不同添加量的核糖对铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布的影响

如图 3-1 所示, 在种分 8 小时后, 研究不同添加量的核糖对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响。实验条件为: $C_{\text{Na}_2\text{O}_k}=140\text{g/L}$, $\alpha_k=1.40$, $T=75^\circ\text{C}$, 搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 晶种添加量为 80g/L 。

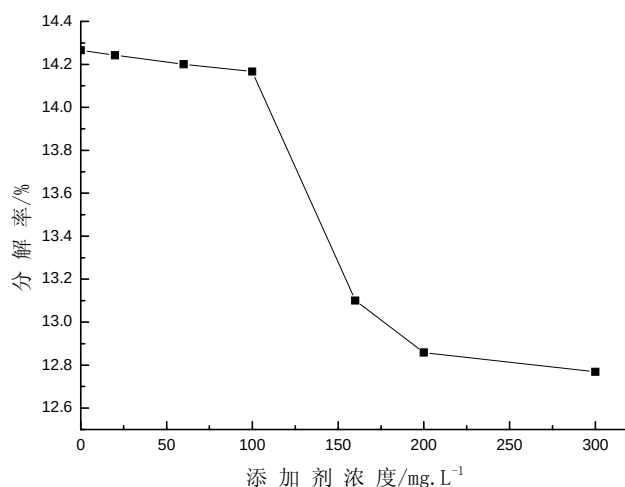


图3-1 不同添加量的核糖对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响

结果表明, 不同添加量的核糖对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响非常明显, 当添加量小于 100mg/L 时, 添加剂对附聚过程的抑制作用很小, 分解率仅降低 0.1% ; 当添加量大于 100mg/L 时, 添加剂的抑制作用显著, 分解率急剧降低, 当核糖的添加量超过 150mg/L 后, 核糖的添加浓度对分解率减小的影响不再显著。

在铝酸钠溶液中, 晶种表面存在大量的活性点, 添加剂吸附在晶种表面对附聚过程产生影响, 一旦活性点被占据, 铝酸根离子就无法接触晶种的表面, 生长基元也不能进入晶格, 势必影响铝酸钠溶液的分解。核糖的添加量增大到一定浓度时, 即已达到其饱和吸附量, 生长基元和添加剂在晶种表面竞争吸附, 并逐渐达到竞争吸附平衡, 再增加核糖的添加量, 对分解率减小的影响不再明显。

表 3-1 不同添加量的核糖对产品氢氧化铝粒度分布(PSD)的影响

核糖	PSD /%					
	0~10 μm	10~20 μm	20~30 μm	30~45 μm	+45 μm	$d_{50}/\mu\text{m}$
晶种	5.24	18.75	28.08	29.81	18.01	29.399
空白	0	6.40	21.32	34.61	37.33	34.556
20mg/L	0	12.58	32.83	36.88	17.70	36.352
100mg/L	0	7.13	22.88	34.96	34.73	33.470
200mg/L	0	8.83	28.63	38.11	24.42	34.497

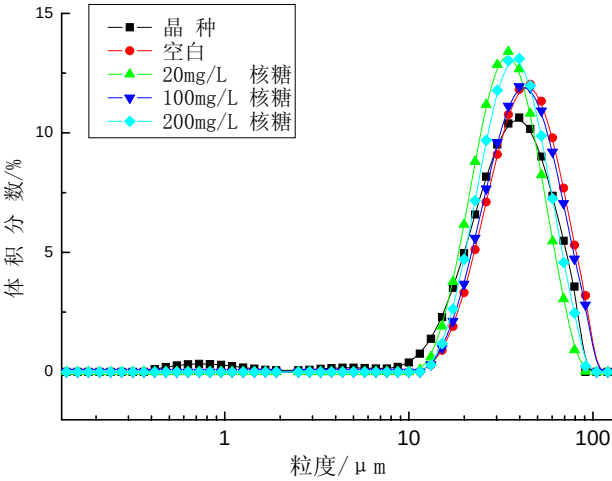


图 3-2 不同添加量的核糖对产品氢氧化铝粒度的影响

表 3-1 为不同添加量的核糖对氢氧化铝粒度分布的影响，图 3-2 为不同添加量的核糖对氢氧化铝粒度的影响。由图 3-2 和表 3-1 可知，当核糖添加量为 20mg/L 时，产品的中位粒径相对于空白增加了 1.796 μm ，10~45 μm 粒度范围的氢氧化铝颗粒增多，但是大于 45 μm 粒度范围的氢氧化铝颗粒减少，说明虽然产品的中位粒径相对于空白增大了，但是吸附在晶种表面的核糖对附聚依然是起抑制作用，新析出的氢氧化铝难以使小于 45 μm 的颗粒迅速粘接在一起形成较大颗粒。当添加量达到 100mg/L 以上时，产品氢氧化铝的粒度曲线主峰相对于空白左移，粒度减小。说明当核糖的添加量大于 100mg/L 时，其对种分附聚过程的抑制作用明显。核糖的存在减小了氢氧化铝颗粒有效碰撞次数，最终使得产品的粒度减小。但是核糖的添加并不能完全抑制氢氧化铝的附聚，在不同添加量核糖的作用下，0~10 μm 粒度范围内的粒子都已完全附聚为大粒径的颗粒。

3.2 不同苛碱浓度下核糖对铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布的影响

图 3-3 为不同苛碱浓度下添加核糖对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响。实验条件为: $C_{\text{Na}_2\text{O}_k}=120\text{g/L}$ 、 140g/L 、 160g/L , $\alpha_k=1.40$, $T=75^\circ\text{C}$, 搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 晶种添加量为 80g/L , 核糖添加量为 150mg/L 。

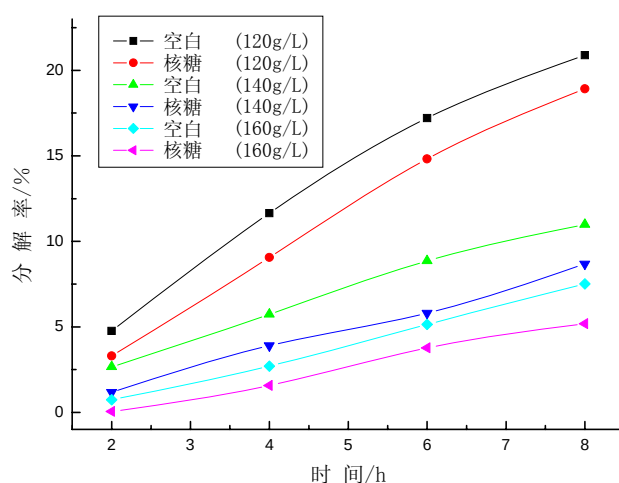


图 3-3 不同苛碱浓度下核糖对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响

由图 3-3 可知, 不同苛碱浓度条件下, 核糖对铝酸钠溶液种分过程的抑制作用变化不是很明显, 但是整体的趋势呈现随苛碱的升高, 核糖的抑制作用逐渐增大。这是因为, 随着苛碱浓度的增大, 溶液的饱和度增大, 更加利于核糖吸附在晶种表面, 其对附聚过程的抑制作用也相应增大。

表 3-2 不同苛碱浓度下核糖对产品氢氧化铝粒度分布(PSD)的影响

苛碱浓度(g/L)	PSD/%					
	0~10 μm	10~20 μm	20~30 μm	30~45 μm	+45 μm	$d_{50}/\mu\text{m}$
晶种	5.24	18.75	28.08	29.81	18.01	29.399
空白(120)	0	4.03	21.88	38.56	35.30	39.329
核糖(120)	0	3.12	22.20	41.960	32.72	38.728
空白(140)	0	6.40	21.32	36.91	37.33	35.556
核糖(140)	0	7.13	22.88	34.96	34.73	33.470
空白(160)	0.0032	6.66	21.07	34.23	37.66	34.66
核糖(160)	1.10	11.31	26.53	36.01	26.37	32.439

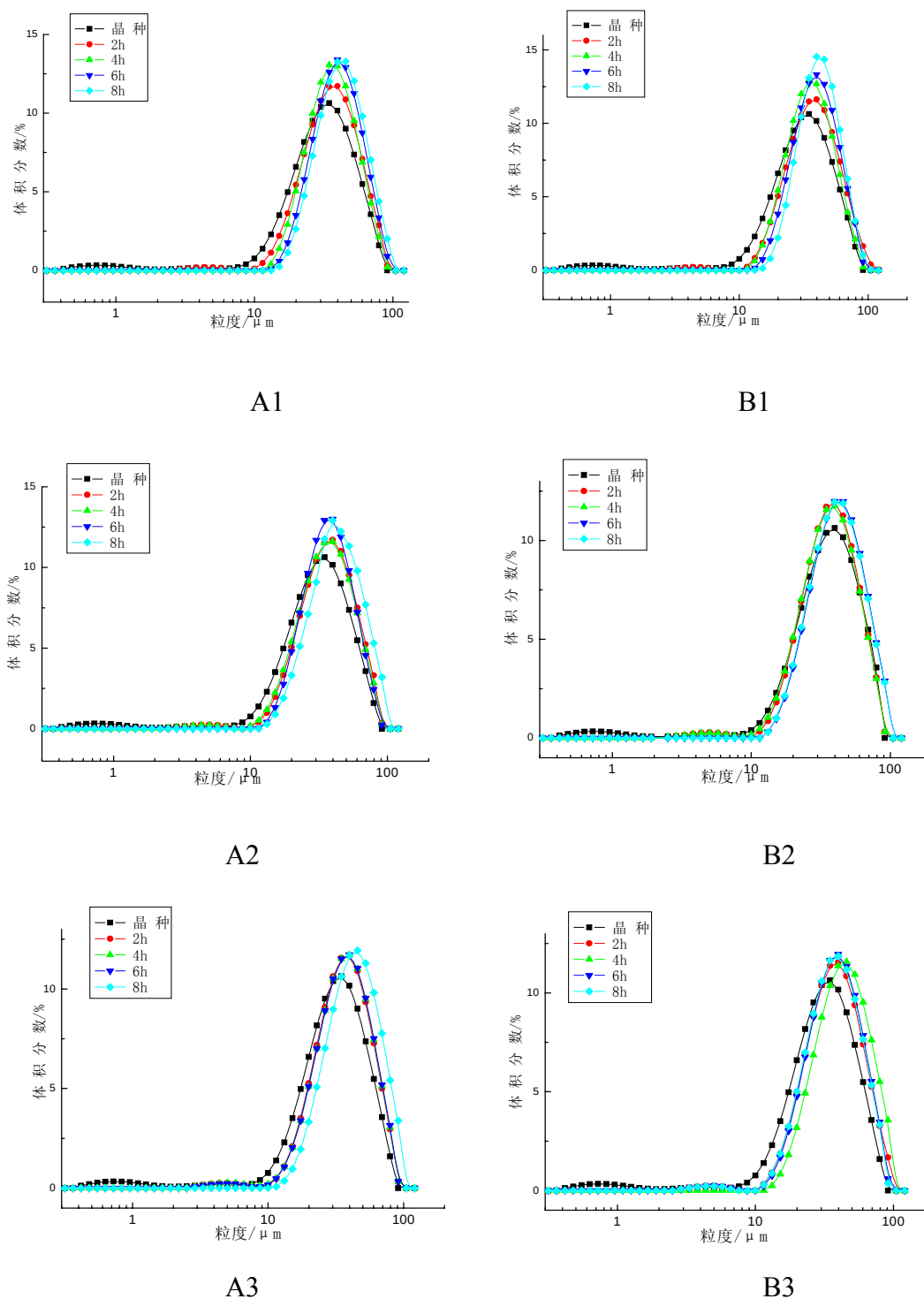


图 3-4 不同苛碱浓度下核糖对产品氢氧化铝粒度的影响

(A - 空白, B - 添加核糖; 1 - 120g/L, 2 - 140g/L, 3 - 160g/L)

表 3-2 为不同苛碱浓度下添加核糖对产品粒度分布的影响。图 3-4 为不同苛碱浓度下添加核糖对产品粒度的影响。由表 3-2 和图 3-4 可知, 不同苛碱浓度下, 添加核糖后, 产品的中位粒径都相对于空白有所降低, 但降低的程度不同。随着

苛碱浓度的增大, 中位粒径分别减小 $0.601\mu\text{m}$ 、 $1.086\mu\text{m}$ 和 $2.221\mu\text{m}$ 。由此可知, 苛碱浓度的增大, 核糖对产品的细化作用更加明显。

由图 3-4-A1、B1 可知, 当苛碱浓度为 120g/L , 添加剂的加入与否并不影响 $0\sim 10\mu\text{m}$ 粒度范围内颗粒的附聚, 在 2h 内, 这些小粒径的颗粒已经附聚为大粒径的颗粒。在未加入添加剂时, $0\sim 4\text{h}$, 种分过程主要以附聚为主, $4\sim 8\text{h}$, 种分过程主要以长大为主; 在加入核糖后, 种分过程的类型发生改变, 种分 8h, 种分过程一直以附聚为主。当苛碱浓度为 140g/L 时, 未加入添加剂时, 6h 基本完成附聚过程, $6\sim 8\text{h}$, 种分过程主要以长大为主; 在加入核糖后, 附聚时间由 6h 缩短至 4h, 并且 6h 后开始出现成核现象。当苛碱浓度进一步增大到 160g/L 时, 由图 3-4-A3、B3 可知, $0\sim 10\mu\text{m}$ 粒度范围内出现了少量的细粒子, 并且随着添加剂的加入, 细粒子的体积百分数有了一定程度上的提高。在未加入添加剂时, $0\sim 6\text{h}$, 种分过程主要以附聚为主, $6\sim 8\text{h}$, 种分过程主要以长大为主; 在加入核糖后, 种分过程的类型发生改变, $0\sim 2\text{h}$, 种分过程主要以附聚为主, $2\sim 4\text{h}$, 种分过程主要以长大为主, $4\sim 8\text{h}$, 种分过程主要以成核为主。这是因为, 随着苛碱浓度的增大, 溶液的表面张力增大, 使得核糖在晶种表面能够充分吸附, 从而明显的抑制了铝酸钠溶液的附聚过程。

表 3-3 不同苛碱浓度下核糖对种分过程类型的影响

苛碱浓度(g/L)	种分过程类型			
	0~2h	2~4h	4~6h	6~8h
空白(120)	附聚	附聚	长大	长大
空白(140)	附聚	附聚	附聚	长大
空白(160)	附聚	附聚	附聚	长大
核糖(120)	附聚	附聚	附聚	附聚
核糖(140)	附聚	附聚	长大	成核
核糖(160)	附聚	长大	成核	成核

表 3-3 是在不同苛碱浓度下, 核糖对种分过程类型的影响。如表所示, 在未添加核糖的情况下, 随着苛碱浓度的增大, 附聚过程进行的时间也随之延长, 苛碱浓度达到 160g/L 时, 附聚在 6 小时内完成。在加入核糖后, 随着苛碱浓度的增大, 种分过程出现成核现象, 并逐渐以成核现象为主。

3.3 不同添加量的核糖对产品氢氧化铝表面形貌的影响

实验条件为: $C_{\text{Na}_2\text{O}_k}=140\text{g/L}$, $\alpha_k=1.40$, $T=75^\circ\text{C}$, 搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,

晶种添加量为 80g/L，核糖添加量分别为 20mg/L、150mg/L。

由 SEM 图可知，相对于空白，添加核糖后产品氢氧化铝晶体明显细化，且随着核糖添加量的增大，细化作用更加明显。当核糖添加量为 20mg/L 时，部分晶体表面出现明显细粒子，晶种表面有一定的起毛现象，有一定的片状单晶；当核糖的添加量达到 150mg/L 时，所有的晶种表面被细粒子覆盖，外层包覆有很多粒径小于 5 μ m 的单晶。

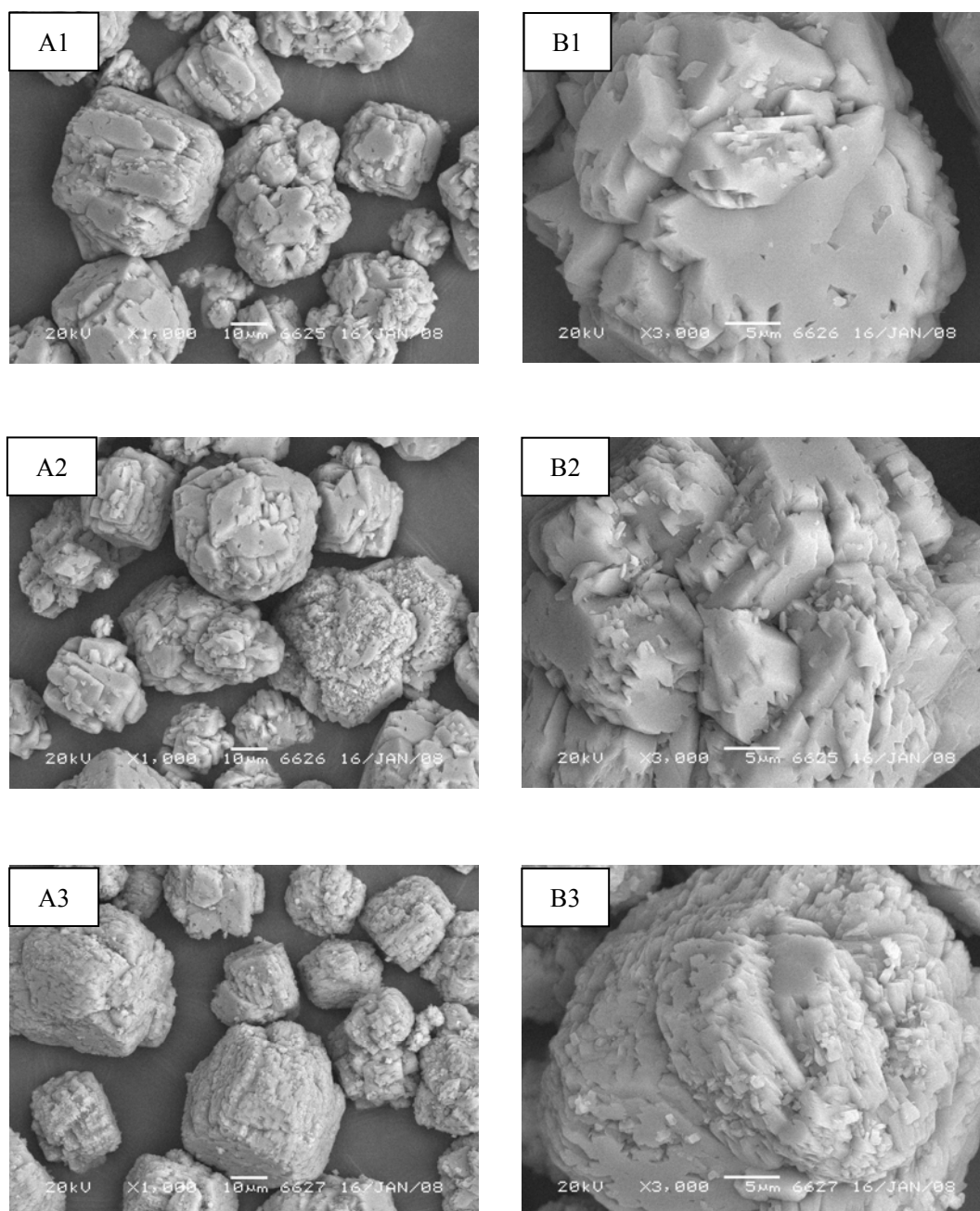


图 3-5 产品氢氧化铝的扫描电镜图片

(A - 放大倍数 1000, B - 放大倍数 3000; 1 - 空白, 2 - 核糖 20mg/L, 3 - 核糖 150mg/L)

3.4 产品氢氧化铝 X 射线衍射分析

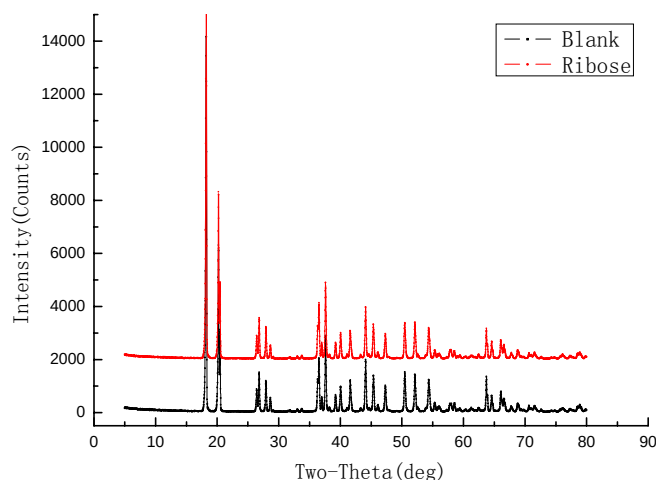


图 3-6 有无添加剂氢氧化铝产品的 X 射线衍射图

图 3-6 为添加核糖前后产品氢氧化铝的 X 射线衍射图。实验条件为： $a_K=1.40$ ， $C_{Na_2O_k}=140\text{g/L}$ ， $T=75^\circ\text{C}$ ，搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，晶种添加量为 80g/L ，核糖添加量为 150mg/L 。由图可知，有无核糖添加剂所得氢氧化铝产品都是 Gibbsite 氢氧化铝晶体晶型，产品物相不变，只是结晶度有着少许差别，说明核糖对铝酸钠溶液种分产品的晶型不产生影响。

3.5 小结

1. 核糖对铝酸钠溶液附聚过程抑制作用随着添加量的增大而增大，当核糖的添加量大于 100mg/L 时，抑制作用增强，当核糖的添加量超过 150mg/L 后，核糖的添加量对分解率减小的影响不再显著。
2. 不同苛碱浓度下种分 8h 后， $+45\mu\text{m}$ 粒度范围的氢氧化铝颗粒减少，且随着核糖添加量的增大，产品氢氧化铝粒度减小，但是核糖的添加并不能完全抑制氢氧化铝的附聚，种分 8h 后 $0\sim 10\mu\text{m}$ 粒度范围内粒子已经完全附聚成较大粒径的颗粒。
3. 随着苛碱浓度的增大，核糖对铝酸钠溶液附聚过程抑制作用逐渐增大，种分过程出现成核现象，且成核现象持续的时间也随着增长。
4. 产品氢氧化铝的粒度随着苛碱浓度的增大而减小，在高苛碱浓度下(本文为 160g/L)， $0\sim 10\mu\text{m}$ 粒度范围内粒子的附聚也受到严重抑制。
5. 核糖的添加量越大，氢氧化铝缝隙附着的小于 $5\mu\text{m}$ 的单晶越多，当核糖添加量达到 150mg/L 时，氢氧化铝呈现饱满的蜂窝状，细化作用最明显。加

入核糖能明显改变产品氢氧化铝的表面形貌。

6. 核糖对铝酸钠溶液种分产品的晶型不产生影响，所得的氢氧化铝产品都是 Gibbsite 氢氧化铝晶体晶型，产品的物相不变，只是结晶度有着少许差别。

第四章 四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程的影响

4.1 四氢糠醇添加量对铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布的影响

如图 4-1 所示, 在种分 8 小时后, 研究不同添加量的四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响。实验条件为: $C_{\text{Na}_2\text{O}_k}=140\text{g/L}$, $\alpha_k=1.40$, $T=75^\circ\text{C}$, 搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 晶种添加量为 80g/L 。

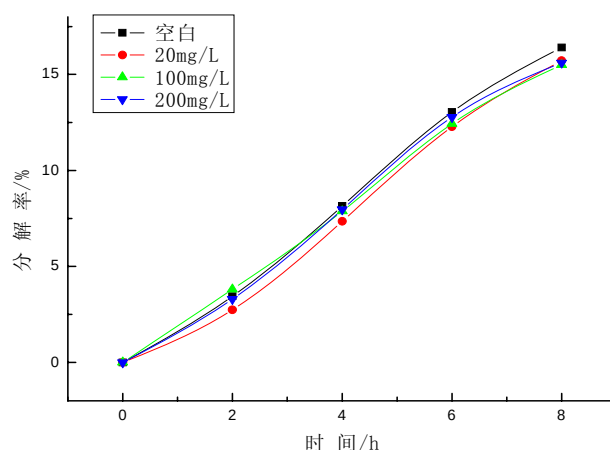


图4-1不同添加量的四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响

由图4-1可知, 不同添加量的四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程分解率未产生明显的影响。当添加量为 20mg/L 时, 铝酸钠溶液的分解率相对于空白有一定的减小, 随着添加量的增大, 四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响作用明显减弱, 当添加量达到 200mg/L 时, 种分前 6h 铝酸钠溶液种分过程分解率相对于空白实验未发生变化, 种分 8h 后, 分解率相对于空白有一定的减小。

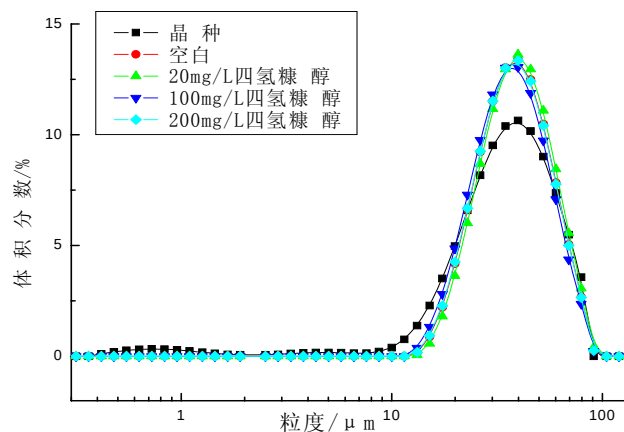


图 4-2 不同添加量的四氢糠醇对产品氢氧化铝粒度的影响

由图 4-2 可知, 不同添加量的四氢糠醇对产品氢氧化铝粒度的影响不明显, 且添加四氢糠醇后相对于空白产品氢氧化铝粒度也未发生明显的变化。当四氢糠醇的添加量为 20mg/L 时, 相对于空白实验, 产品氢氧化铝的粒度有一定的提高。这可能是因为四氢糠醇分子结构中既有醚基, 又有羟基, 其独特的分子结构决定了其作用机理的复杂性, 两个官能团共同对铝酸钠溶液附聚过程产生作用, 抑制作用与促进作用相互抵消, 所以种分过程的分解率和产品氢氧化铝的粒度均未发生明显的变化。

4.2 四氢糠醇对不同苛碱浓度铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布影响

图 4-3 为不同苛碱浓度下添加四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响。实验条件为: $C_{\text{Na}_2\text{O}_k}=120\text{g/L}$ 、 140g/L 、 160g/L , $\alpha_k=1.40$, 温度 75°C , 搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 晶种添加量为 80g/L , 四氢糠醇添加量为 150mg/L 。

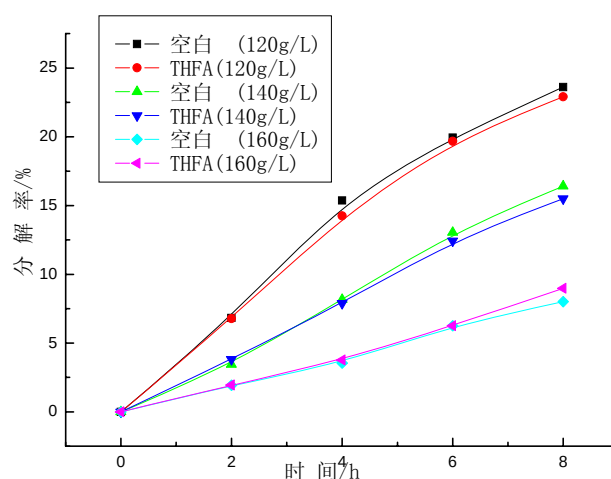


图 4-3 不同苛碱浓度下四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响

由图4-3可知, 不同苛碱浓度下, 四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程的作用变化不是很明显。当苛碱浓度为 120mg/L 时, 相对于空白, 添加四氢糠醇后铝酸钠溶液的种分分解率有一定的降低, 说明在低苛碱条件下, 四氢糠醇对附聚过程起一定的抑制作用; 当苛碱浓度为 140mg/L 时, 相对于空白, 添加四氢糠醇后种分过程的分解率稍有提高; 当苛碱浓度继续升高达到 160mg/L 时, 相对于空白, 0—6h添加四氢糠醇后种分过程分解率未发生变化, 6—8h添加四氢糠醇后种分过程的分解率稍有提高。随着苛碱浓度的增大, 四氢糠醇对铝酸钠溶液附聚过程作用由抑制作用逐渐转变为促进作用, 这可能是因为不同的苛碱浓度下, 不同的官能团在晶种界面发生竞争吸附, 在低苛碱浓度下, 起抑制作用的官能团原子大

量吸附在晶种表面,抑制作用占主导地位,随着苛碱浓度的升高,起促进作用的官能团原子竞争吸附,促进作用占主导地位,但苛碱浓度过高时(本组实验里为160mg/L),两官能团原子作用相当,四氢糠醇添加剂对铝酸钠溶液附聚过程未产生明显作用。

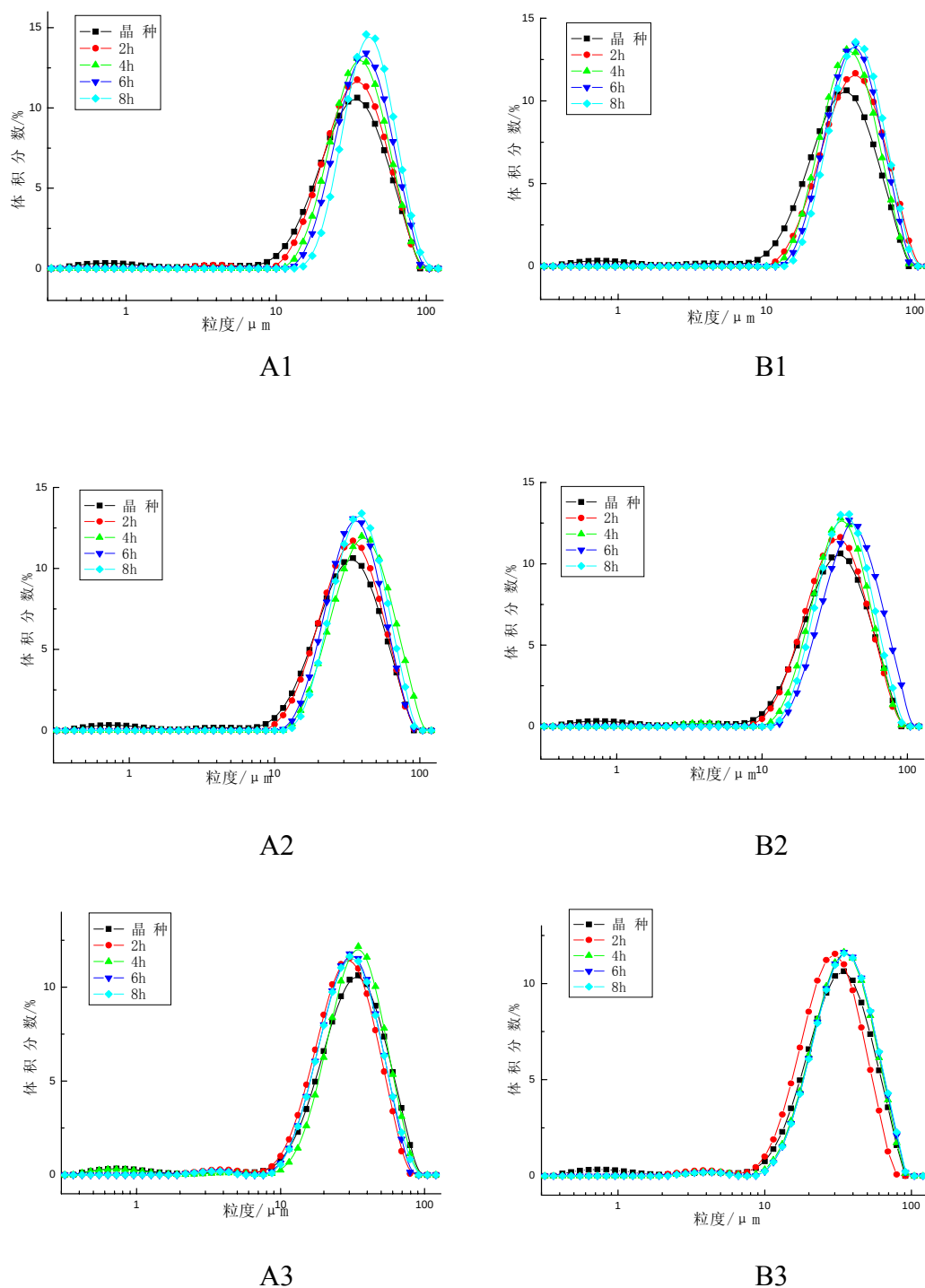


图 4-4 不同苛碱浓度下四氢糠醇对产品氢氧化铝粒度的影响

(A - 空白, B - 添加四氢糠醇; 1 - 120g/L, 2 - 140g/L, 2 - 160g/L)

表 4-3 不同苛碱浓度下四氢糠醇对种分过程类型的影响

苛碱浓度(g/L)	种分过程类型			
	0~2h	2~4h	4~6h	6~8h
空白(120)	附聚	附聚	长大	附聚
空白(140)	附聚	长大	附聚	长大
空白(160)	附聚	附聚	成核	成核
四氢糠醇(120)	附聚	附聚	长大	长大
四氢糠醇(140)	附聚	附聚	长大	成核
四氢糠醇(160)	附聚	长大	长大	长大

图 4-4 为不同苛碱浓度下添加四氢糠醇对产品氢氧化铝粒度的影响。表 4-3 是在不同苛碱浓度下，四氢糠醇对种分过程类型的影响。当苛碱浓度为 120mg/L 时，未添加四氢糠醇时，种分过程以附聚为主，添加四氢糠醇后，在反应初始 4h 内，种分过程以附聚为主，产品氢氧化铝的粒度曲线主峰逐渐变窄，6~8h，种分过程以长大为主，产品粒度的增长速率减弱。当苛碱浓度为 140mg/L 时，产品氢氧化铝粒度变化情况如图 4-4-A2、B2 所示，未添加四氢糠醇时，附聚与长大过程交替出现，添加四氢糠醇后，初始 4h 内种分过程以附聚为主，4~6h，种分过程以长大为主，6h 后出现成核现象。当苛碱浓度为 160mg/L 时，未添加四氢糠醇时，种分 4h 后出现成核现象，添加四氢糠醇后，在反应初始 2h 内，附聚过程已经基本完成，2~8h，种分过程以长大为主，整个种分过程的产品氢氧化铝粒度分布非常接近。可见，在高苛碱浓度下，铝酸钠溶液的成核过程得到抑制，种分附聚过程未受到明显影响。

4.3 不同添加浓度下四氢糠醇对产品氢氧化铝表面形貌的影响

实验条件为： $C_{Na_2O_k}=140\text{g/L}$ ， $\alpha_k=1.40$ ， $T=75^\circ\text{C}$ ，搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，晶种添加量为 80g/L ，四氢糠醇添加量分别为 20mg/L 、 150mg/L 。

由 SEM 图可以看出，未添加四氢糠醇时，附聚体中各晶粒之间缝隙明显，且在氢氧化铝表面空隙处镶有一定量的的小粒径氢氧化铝颗粒，晶体表面比较光滑。当四氢糠醇的添加量为 20mg/L 时，氢氧化铝颗粒的表面出现少量的片状单晶，当四氢糠醇的添加量继续增大至 150mg/L 时，产品氢氧化铝颗粒表面形貌并未发生明显的变化，只是晶体表面的片状单晶稍有增多，可见四氢糠醇的添加并未明显改变产品氢氧化铝的表面形貌。

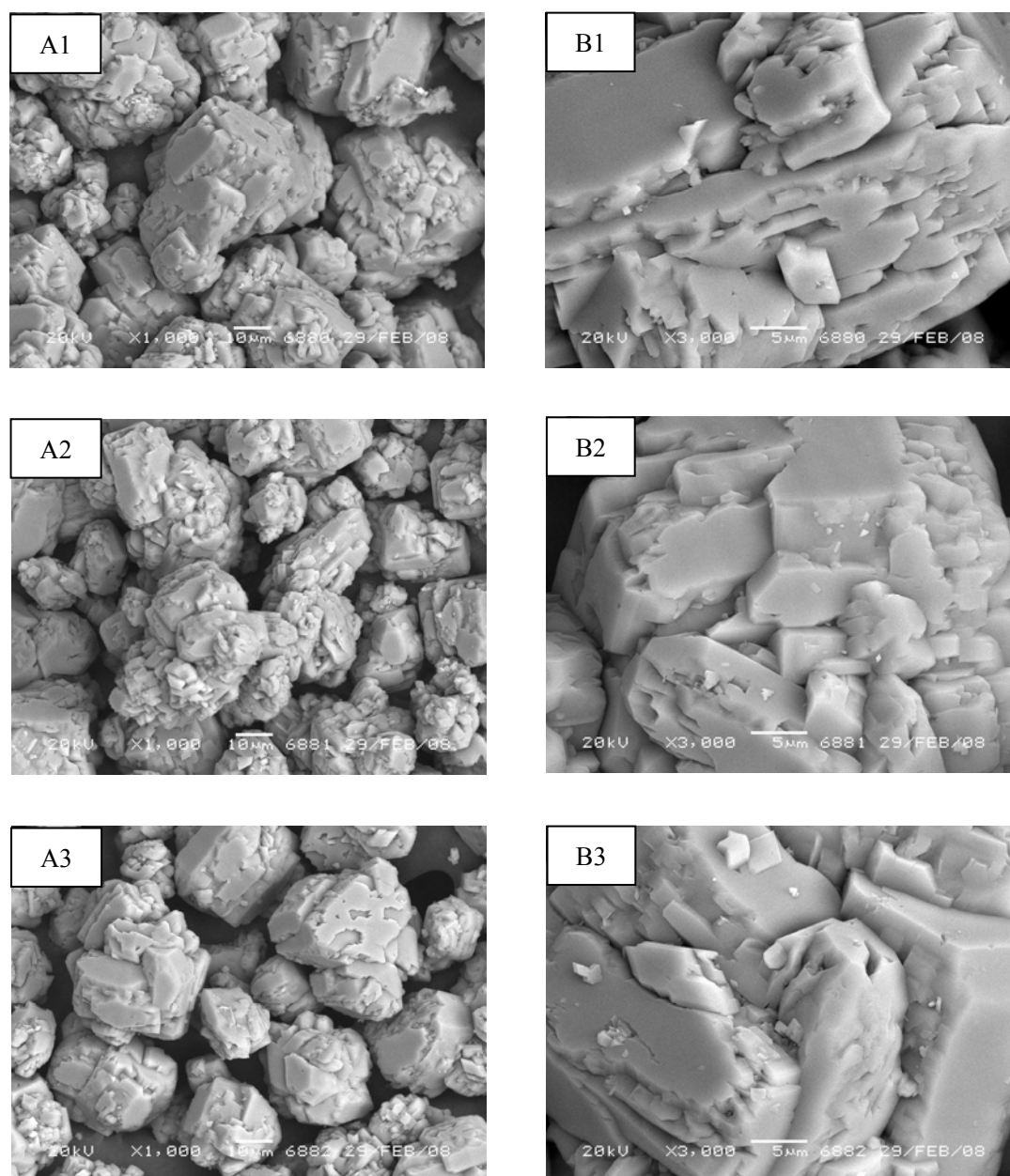


图4-5产品氢氧化铝的扫描电镜图片

(A - 放大 1000 倍, B - 放大 3000 倍; 1 - 空白, 2 - 四氢糠醇 20mg/L, 3 - 四氢糠醇 150mg/L)

4.4 产品氢氧化铝 X 射线衍射分析

图 4-6 为添加四氢糠醇前后产品氢氧化铝的 X 射线衍射图。实验条件为： $\alpha_k=1.40$, $C_{Na_2O_k}=140\text{g/L}$, $T=75^\circ\text{C}$, 搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 晶种添加量为 80g/L , 四氢糠醇添加量为 150mg/L 。由图可知, 有无四氢糠醇添加剂所得氢氧化铝产品都是 Gibbsite 氢氧化铝晶体晶型, 产品物相不变, 只是结晶度有着少许差别, 说明四氢糠醇对铝酸钠溶液种分产品的晶型不产生影响。

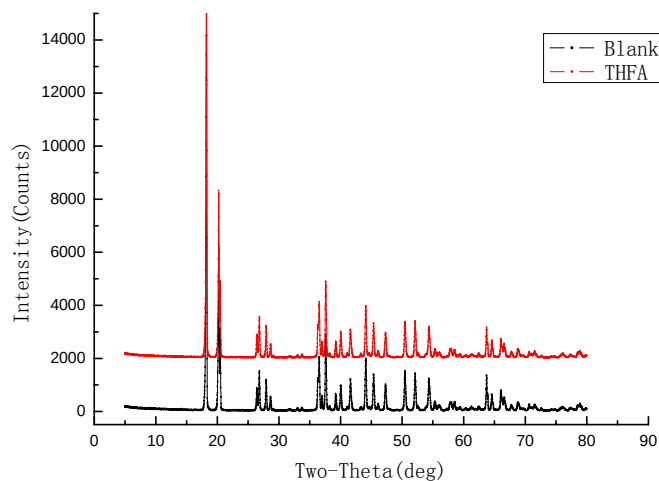


图 4-6 有无添加剂氢氧化铝产品的 X 射线衍射图

4.5 小结

1. 不同添加量的四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程分解率及产品氢氧化铝粒度未产生明显的影响。
2. 随着苛碱浓度的增大，四氢糠醇对铝酸钠溶液附聚过程作用由抑制作用逐渐转变为促进作用。
3. 添加四氢糠醇后，种分过程的发生明显改变，当苛碱浓度继续增大至 160g/L 时，种分过程以长大为主，成核过程时间缩短。
4. 四氢糠醇的添加对产品氢氧化铝的表面形貌没有产生明显的影响，只是产品的晶体表面出现了少量的片状单晶。
5. 四氢糠醇对铝酸钠溶液种分产品的晶型不产生影响，所得的氢氧化铝产品都是 Gibbsite 氢氧化铝晶体晶型，只是结晶度有着少许差别。

第五章 四氢呋喃对铝酸钠溶液种分过程的影响

5.1 四氢呋喃添加量对铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布的影响

在种分 8 小时后, 研究不同添加量的四氢呋喃对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响。实验条件为: $C_{\text{Na}_2\text{O}_k}=140\text{g/L}$, $\alpha_k=1.40$, $T=75^\circ\text{C}$, 搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 晶种添加量为 80g/L 。

由图 5-1 可知, 不同添加量的四氢呋喃对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响非常明显, 随着添加量的增大, 四氢呋喃对种分过程的促进作用明显增大, 当添加量增大到 100mg/L 时, 分解率相对于空白提高了 1.433% , 促进作用最为显著, 当添加量继续增大至 200mg/L 时, 分解率相对于空白提高了 0.921% , 对种分过程的促进作用稍有减弱。

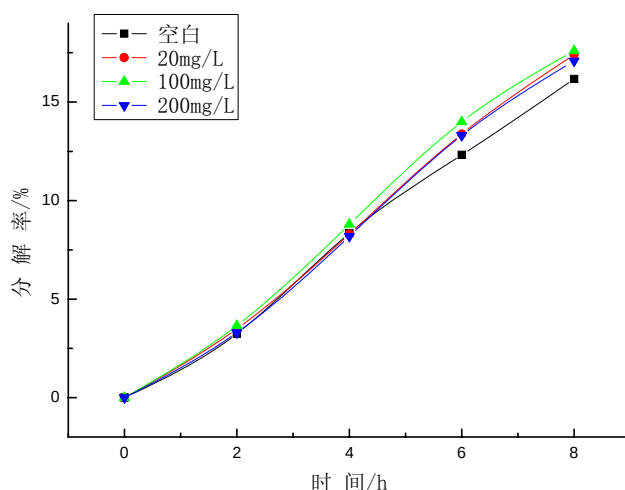


图5-1 不同添加量的四氢呋喃对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响

图5-2为不同添加量的四氢呋喃对产品氢氧化铝粒度的影响。由图可知, 不同添加量的四氢呋喃对产品氢氧化铝粒度的影响显著, 相对于空白, 添加四氢呋喃后产品氢氧化铝粒度主峰明显右移, 产品粒度增大。当四氢呋喃的添加量为 100mg/L 时, 产品粒度曲线主峰最窄, 产品粒度最大, 但当添加量继续增大至 200mg/L 时, 产品粒度曲线主峰峰值稍有降低。

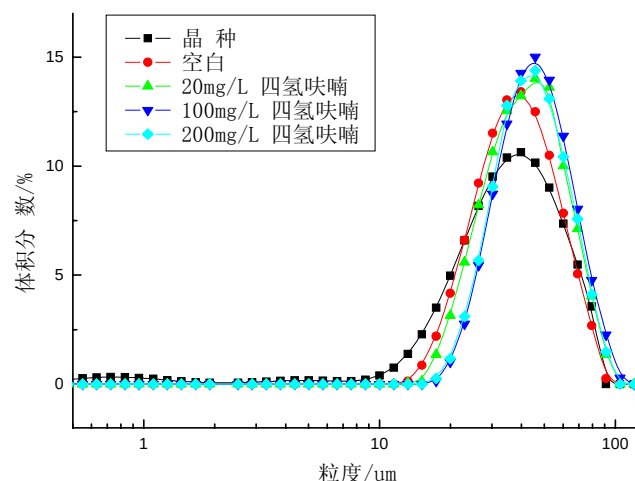


图 5-2 不同添加量的四氢呋喃对产品氢氧化铝粒度的影响

5.2 四氢呋喃对不同苛碱浓度铝酸钠溶液分解率及产品粒度分布影响

图 5-3 为不同苛碱浓度下添加四氢呋喃对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响。实验条件为： $C_{\text{Na}_2\text{O}_k}=120\text{g/L}$ 、 140g/L 、 160g/L ， $\alpha_k=1.40$ ， $T=75^\circ\text{C}$ ，搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，晶种添加量为 80g/L ，四氢呋喃添加量为 100mg/L 。

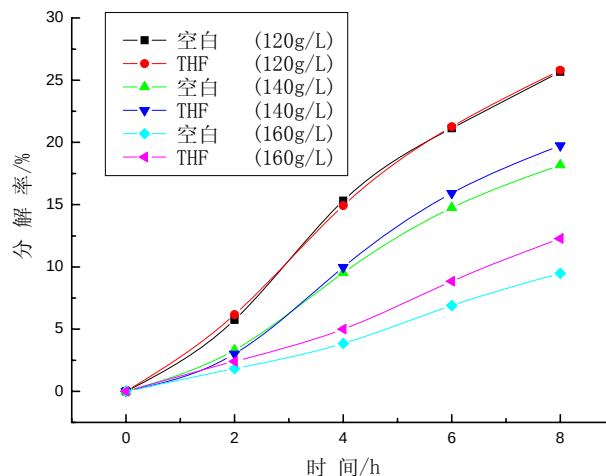


图 5-3 不同苛碱浓度下四氢呋喃对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响

由图 5-3 可知，不同苛碱浓度下，添加四氢呋喃都能提高铝酸钠溶液种分分解率，且随着苛碱浓度的增大，四氢呋喃对铝酸钠溶液种分附聚过程的促进作用更加明显。当苛碱浓度为 120mg/L ，加入四氢呋喃后铝酸钠溶液种分分解率提高 0.135% ，当苛碱浓度增大到 160mg/L 时，种分分解率提高 2.79% 。这可能是因为苛碱浓度越大，溶液表面张力越大，四氢呋喃在晶种表面的吸附量越大，从而显

著提高铝酸钠溶液种分分解率。

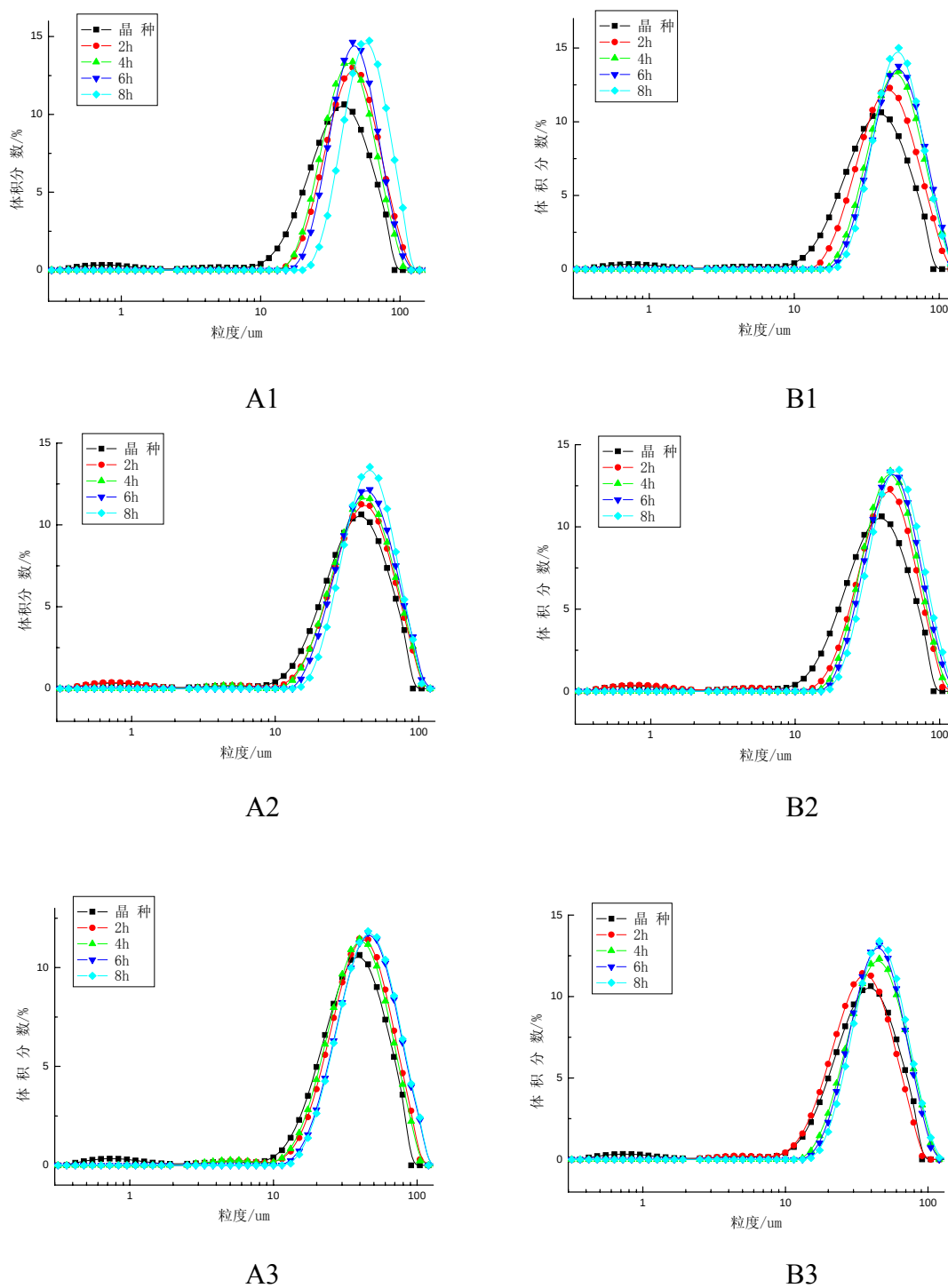


图 5-4 不同苛碱浓度下四氢呋喃对产品氢氧化铝粒度的影响

(A - 空白, B - 添加四氢呋喃; 1 - 120g/L, 2 - 140g/L, 2 - 160g/L)

图 5-4 为不同苛碱浓度下添加四氢呋喃对产品氢氧化铝粒度的影响。由图可

知, 当苛碱浓度为 120mg/L, 未添加四氢呋喃时, 小粒径晶种在 6h 内附聚成为大粒径的氢氧化铝颗粒, 6~8h, 种分过程以长大为主, 添加四氢呋喃后, 种分过程发生改变, 种分 8h 内都以附聚为主, 附聚过程经历时间得到延长, 粒度曲线主峰逐渐变窄, 整个种分过程产品氢氧化铝粒度也明显增大。当苛碱浓度为 140mg/L, 四氢呋喃的添加并未对种分过程产生显著影响, 整个种分过程以附聚为主, 未添加四氢呋喃时, 产品粒度曲线主峰逐渐变窄, 峰值缓慢升高, 添加四氢呋喃后, 附聚过程得到强化, 种分 4h 内, 粒度主峰显著变窄, 峰值的变化也十分明显, 4~8h, 产品粒度分布曲线基本重合。当苛碱浓度为 160mg/L, 未添加四氢呋喃时, 附聚过程在 4h 内完成, 4~8h, 长大过程与附聚过程交替出现, 粒度分布曲线非常接近, 添加四氢呋喃后, 整个种分过程以附聚为主, 种分 2h 后, 粒度主峰明显右移, 产品粒度显著增大, 种分 6h 后, 粒度曲线峰值变化微弱, 粒度曲线几乎重合。

表 5-3 不同苛碱浓度下四氢呋喃对种分过程类型的影响

苛碱浓度(g/L)	种分过程类型			
	0~2h	2~4h	4~6h	6~8h
空白(120)	附聚	附聚	附聚	长大
空白(140)	附聚	附聚	附聚	附聚
空白(160)	附聚	附聚	长大	附聚
四氢呋喃(120)	附聚	附聚	附聚	附聚
四氢呋喃(140)	附聚	附聚	附聚	附聚
四氢呋喃(160)	附聚	附聚	附聚	附聚

表 5-3 是在不同苛碱浓度下, 四氢呋喃对种分过程类型的影响。由表可知, 未添加四氢呋喃时, 过高或过低的苛碱浓度下, 种分过程出现周期性震荡现象, 添加四氢呋喃后附聚过程得到明显的强化, 尤其在较高的苛碱浓度(本文中为 160mg/L)下, 附聚过程的强化最为显著。

5.3 四氢呋喃对产品氢氧化铝表面形貌的影响

实验条件为: $C_{\text{Na}_2\text{O}_k}=140\text{g/L}$, $\alpha_k=1.40$, $T=75^\circ\text{C}$, 搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 晶种添加量为 80g/L, 四氢呋喃添加量分别为 20mg/L、100mg/L。

由 SEM 图可以看出, 未添加四氢呋喃时, 附聚体中各晶粒之间缝隙明显, 附聚的氢氧化铝由很多单晶构成, 晶体表面比较光滑。添加四氢呋喃后, 有很多

小粒径的氢氧化铝颗粒粘附在缝隙处,且随着四氢呋喃添加量的增大,缝隙处的氢氧化铝单晶增多,当添加量为 100mg/L 时,晶粒之间有大量-5 μm 粒子的填充,晶粒之间的连接比较紧密,在此添加浓度下,四氢呋喃对铝酸钠溶液种分附聚过程促进效果最明显。

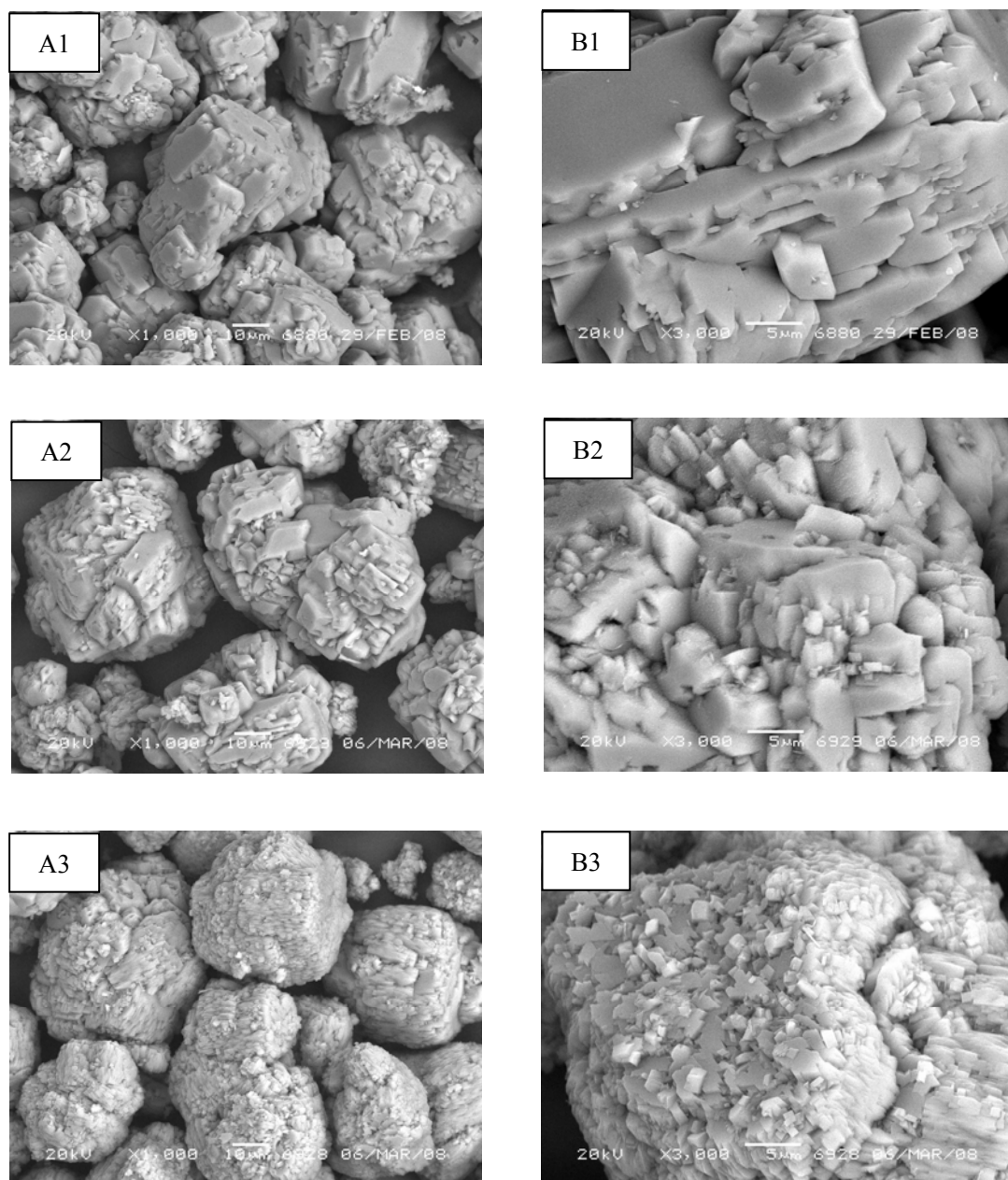


图 5-5 产品氢氧化铝的扫描电镜图片

(A - 放大 1000 倍, B - 放大 3000 倍; 1 - 空白, 2 - 四氢呋喃 20mg/L, 3 - 四氢呋喃 100mg/L)

5.4 产品氢氧化铝 X 射线衍射分析

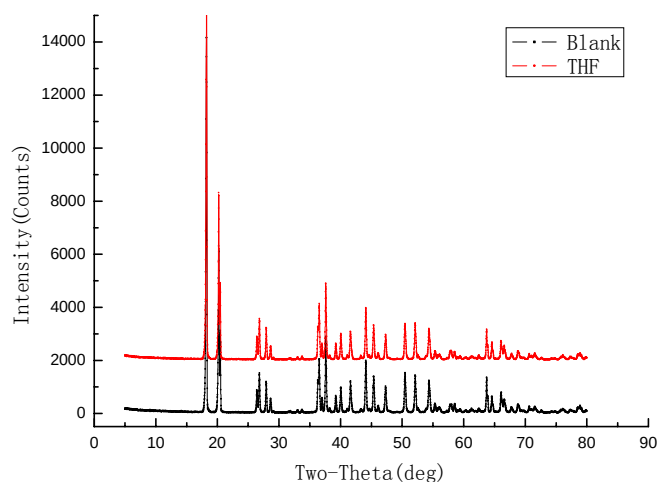


图 5-6 有无添加剂氢氧化铝产品的 X 射线衍射图

图 5-6 为添加四氢呋喃前后产品氢氧化铝的 X 射线衍射图。实验条件为： $\alpha_k=1.40$ ， $C_{\text{Na}_2\text{O}_k}=140\text{g/L}$ ， $T=75^\circ\text{C}$ ，搅拌速度 $140\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，晶种添加量为 80g/L ，四氢呋喃添加量为 100mg/L 。由图可知，有无四氢呋喃所得氢氧化铝产品都是 Gibbsite 氢氧化铝晶体晶型，产品物相不变，只是结晶度有着少许差别，说明四氢呋喃对铝酸钠溶液种分产品的晶型不产生影响。

5.5 小结

1. 四氢呋喃的添加对铝酸钠溶液种分附聚过程具有促进作用，且随着添加量的增大，促进作用增强，当添加过量的四氢呋喃后，促进作用稍有减弱。
2. 苛碱浓度对四氢呋喃强化铝酸钠溶液种分附聚过程影响很大。苛碱浓度越高，四氢呋喃对种分过程的促进作用越强，
3. 四氢呋喃添加量为 100mg/L 时，晶粒之间有大量小粒径的氢氧化铝颗粒填充，晶粒之间的连接比较紧密，此浓度下产品粒径明显增大。
4. 四氢呋喃对铝酸钠溶液种分产品的晶型不产生影响，仅产品的结晶度发生微弱变化。

第六章 五元杂环类添加剂作用机理探索

6.1 引言

在拜耳法制备氢氧化铝的过程中，具有四面体构型的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子是铝酸钠溶液中的主要离子。Gibbsite 氢氧化铝晶体中的铝原子通过与 6 个羟基配位结合而形成八面体结构，两个铝原子共享一个羟基。因此，铝酸钠溶液种分制备 Gibbsite 氢氧化铝晶体至少包含两个步骤，即铝原子从四面体配位方式向八面体配位方式转变以及铝原子共享羟基结构的形成。Grocott^[84] 研究发现对铝酸钠溶液种分过程具有抑制作用的有机添加剂应当具有相邻羟基的结构。一元醇类化合物对铝酸钠溶液种分过程没有抑制作用。Coyne^[85] 研究葡萄糖酸盐对氢氧化铝结晶过程的影响时发现，当 3.5% 的氢氧化铝晶体表面被葡萄糖酸根覆盖，结晶抑制程度达 93%。由此可见，氢氧化铝晶体表面活性点是有限的。铝酸根离子在晶种表面的分解析出很可能是在晶面的活性点处。葡萄糖酸根通过吸附在晶种表面的活性点上而对铝酸钠溶液种分过程产生了显著的抑制作用。Kummert^[86] 研究发现有机物与溶液中的铝酸根离子复合成键的机理与这些有机物在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的吸附机理是相似的。Motekaitis^[87] 在研究多羟基酸化合物对铝酸钠溶液种分过程的影响时发现，溶液中含有大量多羟基酸分子与铝酸根离子的复合物，而且一些复合物具有如图 6-1 所示的桥式结构。其中，S 代表水分子。由于溶液中的铝酸根离子与氢氧化铝晶种表面具有类似的羟基结构，多羟基化合物通过与铝酸根离子或晶种表面的羟基构成“桥式”结构，从而对铝酸钠溶液种分过程产生抑制作用。

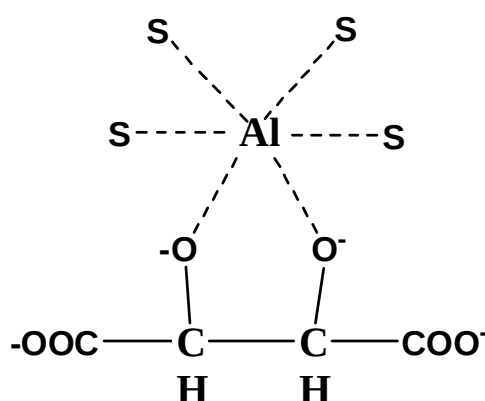


图 6-1 酒石酸与铝原子复合物示意图

6.2 理论模型与计算方法

五元杂环类化合物具备独特的结构,其分子结构中既有醚基,又有一定数目的羟基,根据文献报道^[88],多元羟基化合物添加剂的抑制能力,不仅与添加剂和晶种表面原子间距的匹配性有关,且与羟基氧原子电荷密度相关,所以本文采用 Materials Studio 软件中的 DMol3 程序对探针分子和 Gibbsite 氢氧化铝晶体分子作用模型进行几何优化计算,计算优化几何构型、总能量、原子净电荷数等。

基于数值基组的 DMol3 模块 K-S 方程迭代的收敛情况为 10^{-6} 收敛,所以本文采用 Materials Studio 软件中的 DMol3 程序对理论模型进行几何优化计算,各计算模型的真空层厚度均设为 $18\text{\AA}$, Gibbsite 氢氧化铝晶体晶胞模型图如图 6-2 所示。在 $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ 晶体中,每一个铝原子与周围的 6 个氧原子成键,形成八面体结构,而每一个氧原子和邻近的 2 个铝原子、1 个氢原子成键以达到稳定的状态。在晶体结构里,(001)表面的铝原子、氧原子与晶体本身的原子成键形式相同,且(001)面是氢氧化铝晶体的主要表面。同时,截取(001)面的方式使所破坏的 Al—O 键的数目(不饱和铝原子、氧原子数目之和)是最少的,所以(001)面是能量最低、最稳定、在实际情况中存在时间最长的表面。如图 6-3 所示,截取 Gibbsite 氢氧化铝晶体晶胞的(001)面建立真空 slab 模型,优化体系的几何构型,具体的优化参数如表 6-1 所示。

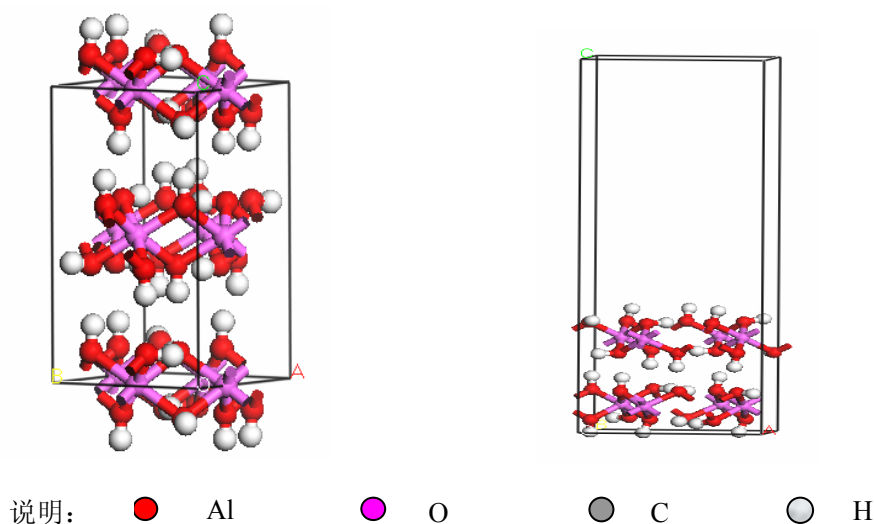


图6-2Gibbsite氢氧化铝晶体晶胞模型图

图6-3Gibbsite氢氧化铝晶体(001)面真空slab模型

表 6-1 γ -Al(OH)₃(001)表面的优化条件

	(001)表面
Energy tolerance/Ha	2.0E-5
Max. force tolerance/(Ha./Å)	0.004/Ha
Max. displacement tolerance/(Å)	0.005
E—X function	GGA—PW91
k—point Monkhorst—Packgrid	1*1*1
core treatment	All Electron
basis set	DND
SCF tolerance	1.0E-5

本文选择的五元杂环类探针分子的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能量如表 6-2 所示。

表 6-2 五元杂环化合物的前线轨道能量

	核糖	THFA	THF
HOMO 能量/Ha	-0.1641	-0.2018	-0.1930
LUMO 能量/Ha	-0.0160	0.0404	0.0651

6.3 核糖的作用机理

6.3.1 核糖分子几何构型优化及净电荷数值

由于所研究的探针分子存在着手性异构,而且分子中的碳—碳键是可以任意旋转的,存在大量的构想异构,所以本文对任意探针分子,只研究一种手性异构体的吸附情况(在溶液中手性异构体是可以互变的),而对于构象,则只能较随意的选择一种优化后的基态构象,具体的优化参数如表 6-3 所示。

表 6-3 探针分子的优化条件

Energy tolerance/Ha	Max.force tolerance/(Ha/Å)	Max.displacement tolerance/(Å)	E—X function	core treatment	basis set	SCF tolerance
1.0E-04	0.02	0.05	GGA—PW91	All Electron	DNP	1.0E-04

经 DMol3 模块几何构型优化之后的核糖分子如图 6-4 所示：

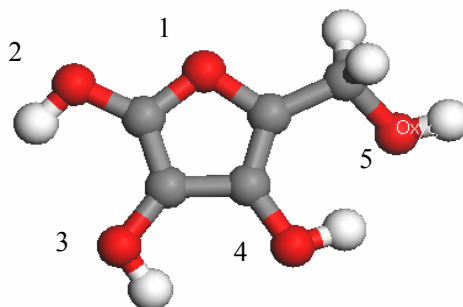


图 6-4 核糖分子的球棍示意图

Isabelle^[88]在研究中发现，氢氧化铝晶体不同晶面的羟基氧原子间的距离不同，如表 6-4 所示。只有当铝酸钠溶液中生长基元上的羟基间距离与氢氧化铝晶面上的羟基间距离相匹配时，生长基元才可以在该晶面上解析出。由此推测，多羟基化合物能够在氢氧化铝晶体表面有效吸附也应当满足这样的条件。

表 6-4 Gibbsite 氢氧化铝晶体不同晶面氧原子间距

晶面	氧原子间距/Å
(001)	2.70—2.80
(100)	2.45
(110)	2.36
(101)	3.40
(112)	2.45、2.80、3.40

根据量化计算结果，可得出核糖分子中氧原子的净电荷数及氧原子间距，如表 6-5 所示。

表 6-5 核糖分子中氧原子的净电荷数(e)及氧原子间距(Å)

原子	净电荷数(e)	氧原子间距/Å
1O	-0.444	/
2O	-0.625	d _{O1-O2} =2.290
3O	-0.671	d _{O2-O3} =3.102
4O	-0.677	d _{O3-O4} =3.307
5O	-0.665	d _{O4-O5} =2.878
$\bar{O}$	-0.6164	

从氧原子净电荷数的角度看，相对于其他位置上的氧原子，O1 的净电荷数绝对值最小，这说明 O1 与晶种表面的羟基形成氢键的能力较弱。从氧原子间距角度看 d_{O2-O3}、d_{O3-O4}、d_{O4-O5} 与 Gibbsite 氢氧化铝晶体晶体表面氧原子间距非

常相近，而 d_{O1-O2} 与 Gibbsite 氢氧化铝晶体晶体表面氧原子间距相差较大，所以 O2、O3、O4、O5 通过氢键作用吸附在晶体表面几率较大，从而对铝酸钠溶液种分附聚过程产生抑制作用。

6.3.2 计算模型及作用机理

添加核糖分子于Gibbsite氢氧化铝晶体超晶胞(001)面，鉴于核糖的官能团较多，存在多种吸附方式，所以本文对核糖的吸附方式建立两种模型，计算模型的态密度、总能量、Fermi能级等，优化之后的模型如图6-5所示。

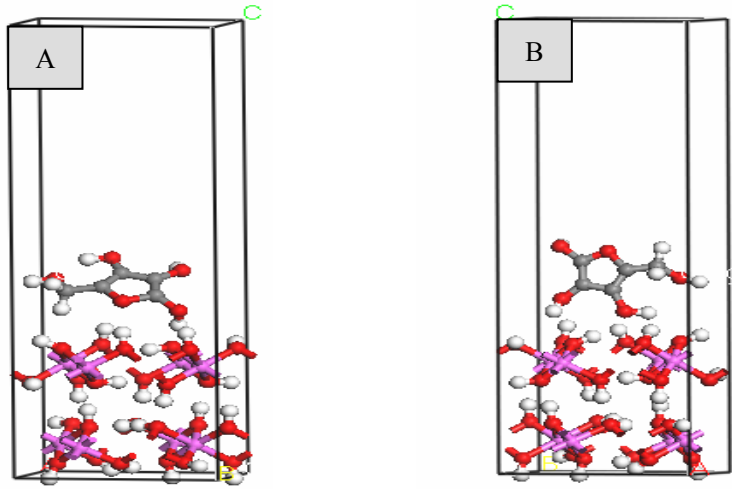


图 6-5 添加核糖前后 Gibbsite 氢氧化铝晶体超晶胞(001)面计算模型
(A - 模型一，B - 模型二)

核糖分子在氢氧化铝(001)表面的吸附能量的变化如表 6-6 和 6-7 所示。

表 6-6 (001)表面吸附核糖后的能量、能级变化(模型一)					
表面能量/Ha	一分子核糖 的能量/Ha	吸附后能量 /Ha	能量改变/Ha	吸附后 Fermi 能级/Ha	吸附前 Fermi 能级/Ha
-3761.6522	-570.2422	-4331.2788	0.6156	-0.2469	-0.2408

表 6-7 (001)表面吸附核糖后的能量、能级变化(模型二)					
表面能量/Ha	一分子核糖 的能量/Ha	吸附后能量 /Ha	能量改变/Ha	吸附后 Fermi 能级/Ha	吸附前 Fermi 能级/Ha
-3761.6522	-570.2422	-4331.1749	0.7195	-0.2614	-0.2408

Gibbsite 氢氧化铝晶体超晶胞(001)面吸附核糖分子前后电子态密度图变化

如图 6-6 所示。

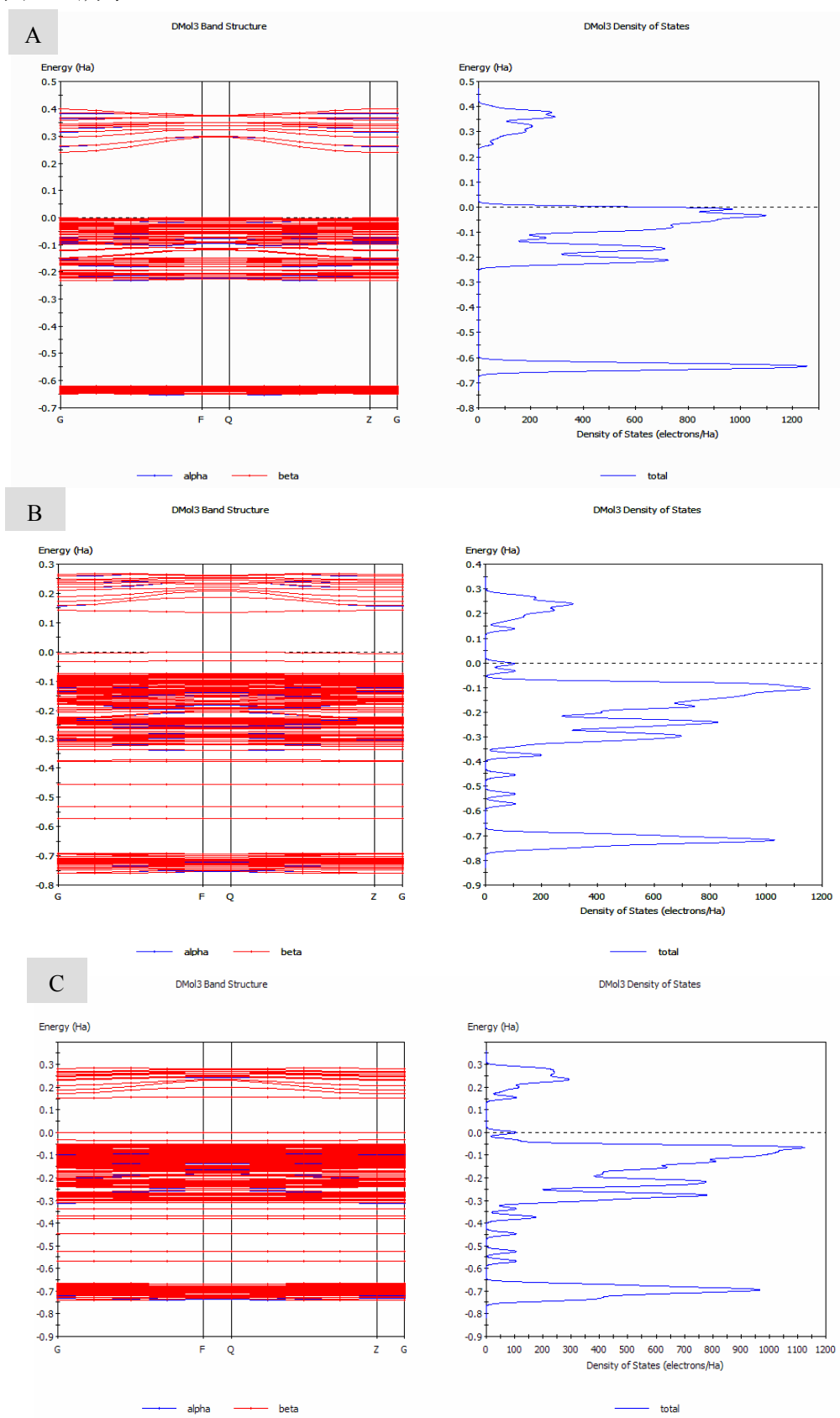


图 6-6 (001)表面吸附核糖后电子态密度图

(A - 吸附前, B - 模型一, C - 模型二)

态密度可以作为能带结构的一个可视化结果,如果成键作用加强,那么成键分子轨道能量下降,反键分子轨道能量升高,导致态密度要发生移动,一个向下移动,一个向上移动,而能带则变宽。结合态密度图和能带图分析可知,靠近费米能级的能带主要是氧原子的 p 带峰和 Al 原子的 3s 带峰,费米能级以下以氧原子的 p 带峰为主,能级以上以 Al 原子的 3s 带峰为主。

在固体物理学中,一个由无相互作用的费米子组成的系统的费米能(EF)表示在该系统中加入一个粒子引起的基态能量的最小可能增量。费米能亦可等价定义为在绝对零度时,处于基态的费米子系统的化学势,或上述系统中处于基态的单个费米子的最高能量。从理论上说, Fermi 能级降低,意味着探针分子的电子跃迁更易进行,从而体系更加稳定,吸附能相对也就较高。

对比表 6-6 和 6-7 可知,第一种吸附方式 Fermi 能级变化值为 0.0061Ha, 第一种吸附方式 Fermi 能级变化值为 0.0206 Ha, 所以核糖分子以第二种方式吸附在晶种表面的可能性最大。核糖分子五元环上的羧基将更容易通过氢键作用有效吸附在晶体表面, 封闭晶种表面的活性位点, 从而抑制种分附聚过程。

6.4 四氢糠醇的作用机理

6.4.1 四氢糠醇分子几何构型优化及净电荷数值

经 DMol3 模块几何构型优化之后的四氢糠醇分子如图 6-7 所示, 具体的优化参数如表 6-3 所示。

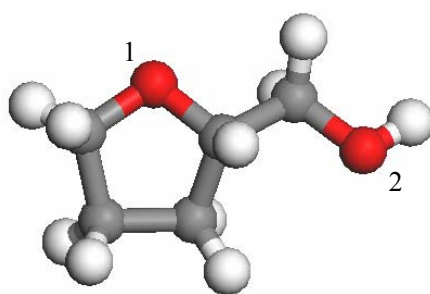


图 6-7 四氢糠醇分子的球棍示意图

根据量化计算结果, 可得四氢糠醇分子中氧原子的净电荷数及氧原子间距, 如表 6-8 所示。

表 6-8 四氢糠醇分子中氧原子的净电荷数(e)及氧原子间距(Å)

原子	净电荷数(e)	氧原子间距/Å
1O	-0.495	/
2O	-0.646	$d_{O1-O2}=3.624$
$\bar{O}$	-0.5705	

从氧原子净电荷数的角度看, O1 的净电荷数绝对值最小, 这说明 O1 与晶种表面的羟基形成氢键的能力较弱, 而 O2 与晶种表面结合比较牢固。从氧原子间距角度看, d_{O1-O2} 与 Gibbsite 氢氧化铝晶体晶体表面氧原子间距相差较大, 所以 O1 和 O2 通过氢键作用很难同时吸附在晶体表面, 只能一个羟基通过氢键作用吸附在晶种表面, 而另一端羟基则游离在铝酸钠溶液中。

6.4.2 计算模型及作用机理

添加四氢糠醇分子于 Gibbsite 氢氧化铝晶体超晶胞(001)面, 鉴于四氢糠醇有两个官能团, 存在多种吸附方式, 所以本文对四氢糠醇的吸附方式建立两种模型, 计算模型的态密度、总能量、Fermi 能级等, 优化之后的模型如图 6-8 所示。

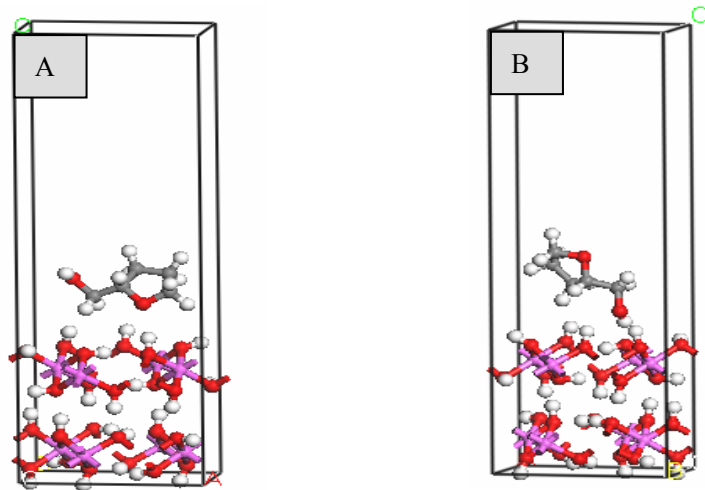


图 6-8 添加四氢糠醇后 Gibbsite 氢氧化铝晶体超晶胞(001)面计算模型

(A - 模型一, B - 模型二)

四氢糠醇分子在氢氧化铝(001)表面的吸附能量的变化如表 6-9 和 6-10 所示。

表 6-9 (001)表面吸附 THFA 后的能量、能级变化(模型一)

表面能量/Ha	一分子 THFA 的能量/Ha	吸附后能量 /Ha	能量改变/Ha	吸附后 Fermi 能级/Ha	吸附前 Fermi 能级/Ha
-3761.6522	-346.9494	-4108.0129	0.5887	-0.3082	-0.2408

表 6-10 (001)表面吸附 THFA 后的能量、能级变化(模型二)

表面能量/Ha	一分子 THFA 的能量/Ha	吸附后能量 /Ha	能量改变/Ha	吸附后 Fermi 能级/Ha	吸附前 Fermi 能级/Ha
-3761.6522	-346.9494	-4108.0676	0.5340	-0.2501	-0.2408

Gibbsite 氢氧化铝晶体超晶胞(001)面吸附四氢糠醇分子后电子态密度图变化如图 6-9 所示。

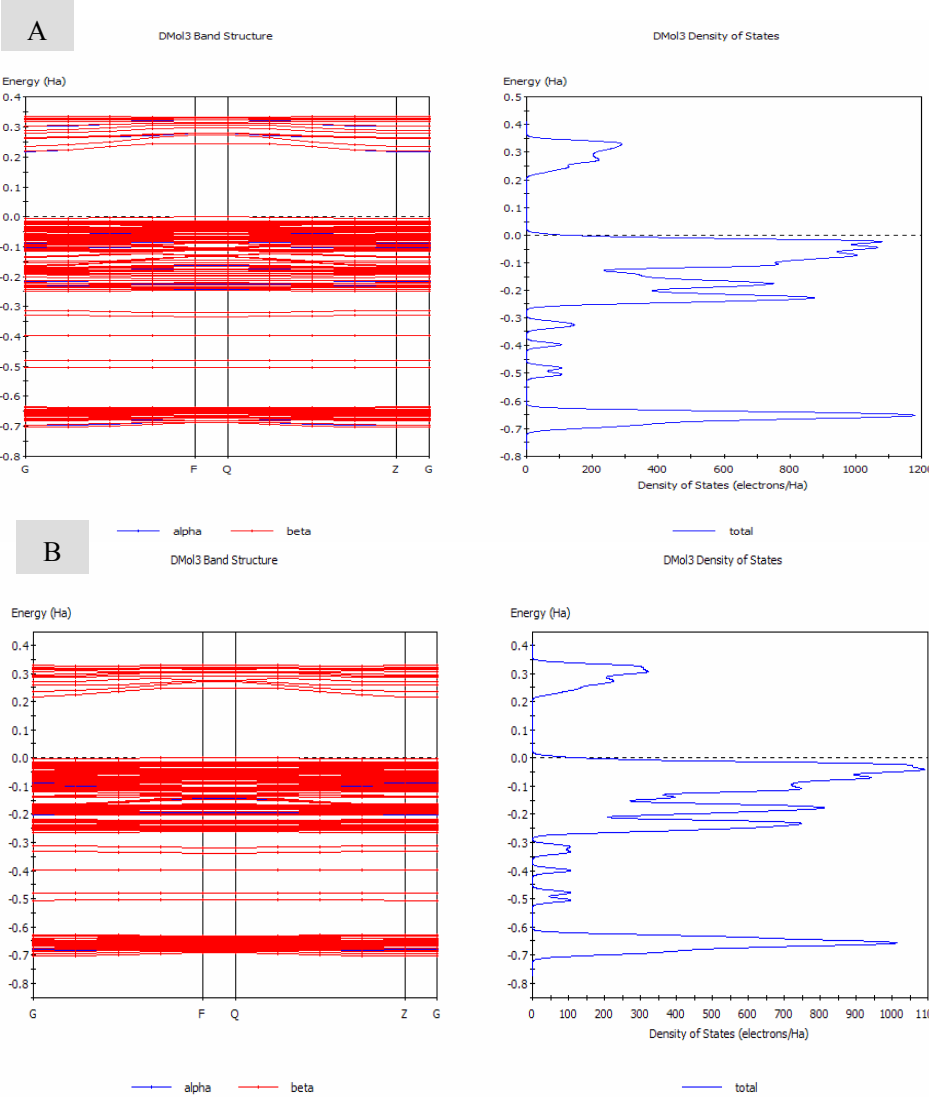


图 6-9 (001)表面吸附四氢糠醇后电子态密度图
(A - 模型一, B - 模型二)

由表 6-9 和 6-10 可知, 模型一的 Fermi 能级变化值为 0.0674 Ha, 模型二的 Fermi 能级变化值为 0.0093Ha, 所以可推测四氢糠醇分子主要以第一种方式吸附在晶种表面。四氢糠醇分子中有较长支链, 由于空间位阻的影响, 四氢糠醇分子不可能完全封闭(001)面的活性点, 仅有少量的分子吸附在(001)面。

对比图 6-5-A 和图 6-9, 从态密度变化的角度分析可知, (001)表面吸附四氢糠醇前后电子态密度图并未发生明显的变化, 靠近费米能级的氧原子 p 带峰和 Al 原子 3s 带峰的峰值变化不显著, 仅费米能级以下出现三个小峰。综合分析模型 Fermi 能级变化和态密度变化, 可知四氢糠醇对铝酸根离子在晶种表面吸附这一过程未产生显著作用。

6.5 四氢呋喃的作用机理

6.5.1 四氢呋喃分子几何构型优化及净电荷数值

经 DMol3 模块几何构型优化之后的四氢呋喃分子如图 6-10 所示, 具体的优化参数如表 6-3 所示。

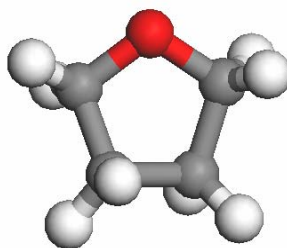


图 6-10 四氢呋喃分子的球棍示意图

根据量化计算结果, 可得四氢呋喃分子中氧原子的净电荷数为-0.5e。从氧原子净电荷数的角度看, 相对于核糖和四氢糠醇净电荷数, 四氢呋喃分子中氧原子的净电荷数绝对值最小。

6.5.2 计算模型及作用机理

添加四氢呋喃分子于 Gibbsite 氢氧化铝晶体超晶胞(001)面, 计算模型的态密度、总能量、Fermi 能级等, 优化之后的模型如图 6-11 所示。

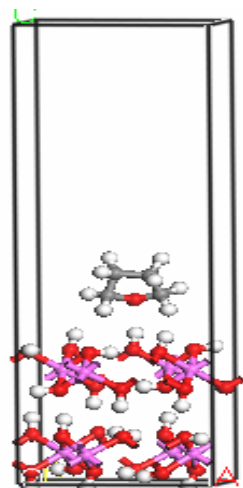


图 6-11 添加四氢呋喃后 Gibbsite 氢氧化铝晶体超晶胞(001)面计算模型

四氢呋喃分子在氢氧化铝(001)表面的吸附能量的变化如表 6-12 所示。

表 6-12 (001)表面吸附 THF 后的能量、能级变化

表面能量/Ha	一分子 THF 的能量/Ha	吸附后能量 /Ha	能量改变 /Ha	吸附后 Fermi 能级/Ha	吸附前 Fermi 能级/Ha
-3761.6522	-232.4181	-3994.1067	-0.0364	-0.2411	-0.2408

Gibbsite 氢氧化铝晶体超晶胞(001)面吸附四氢呋喃分子后电子态密度图变化如图 6-10 所示。

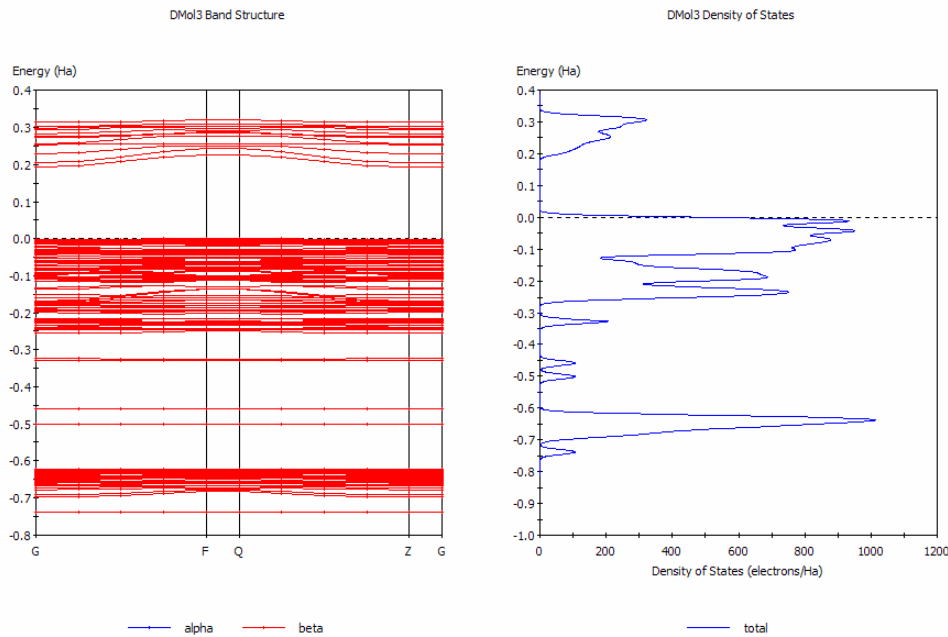


图 6-12 (001)表面吸附四氢呋喃后电子态密度图

由表 6-12 可知, Gibbsite 氢氧化铝晶体超晶胞(001)面吸附四氢呋喃后 Fermi 能级变化值为 0.0003 Ha。对比图 6-5-A 和图 6-12, 从态密度变化的角度分析可知, (001)表面吸附四氢呋喃后, 高于 Fermi 能级的空带氧原子 p 带的电子态明显增多。

从 Fermi 能级变化的角度分析可知, 添加四氢呋喃后模型的 Fermi 能级降低程度最小, 且四氢呋喃分子中氧原子的净电荷数绝对值最小, 所以四氢呋喃添加对铝酸根离子在晶种表面吸附这一过程产生显著作用, 明显的促进了铝酸钠溶液的种分附聚过程。同时, 四氢呋喃分子中氧原子同 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子的羟基形成氢键, 使 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 电荷密度分布不均匀, Al—O 键易断裂, 促进 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 分解, 从而促进铝酸钠溶液种分附聚过程。

6.6 小结

1. 随着五元杂环上羟基个数增多, 氧原子的负电荷数增大, 探针分子与晶种表面形成的氢键键能越大, 从而封闭了晶种表面的大部分活性点, 抑制了种分附聚过程, 导致种分分解率降低及产品粒度的减小。
2. 核糖、四氢糠醇、四氢呋喃在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体表面存在不同的吸附行为。
3. 核糖分子五元环上的羧基通过氢键作用有效吸附在晶体表面, 封闭 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶种表面的活性位点, 从而抑制种分附聚过程。
4. 四氢糠醇分子中有较长支链, 由于空间位阻的影响, 四氢糠醇分子不可能完全封闭(001)面的活性点, 仅有少量的分子吸附在(001)面, 所以四氢糠醇的添加并没有明显改善晶种表面特性, 对种分过程未产生显著影响。
5. 四氢呋喃分子中氧原子的净电荷数绝对值最小(0.5e), 且添加四氢呋喃后, 模型的 Fermi 能级降低程度最小, 可知四氢呋喃的添加明显强化了晶种分解过程。

第七章 结 论

本文研究了核糖、四氢糠醇、四氢呋喃对铝酸钠溶液种分过程的影响。在改变添加量和苛碱浓度条件下,通过研究种分分解率、产品粒度、晶体结构与形貌的变化,初步探讨了五元杂环类添加剂对铝酸钠溶液种分过程的作用机理,采用 Materials Studio 软件中的 DMol3 程序对探针分子和 Gibbsite 氢氧化铝晶体分子作用模型进行几何优化,计算了优化后模型的几何构型、总能量、原子净电荷数、Fermi 能级等,得到以下结论:

1. 核糖、四氢糠醇、四氢呋喃作为探针分子具有相似的结构,但其在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体表面吸附行为及作用机制完全不同。
2. 随着五元杂环上羟基个数增多,氧原子的净电荷数绝对值增大,探针分子与晶种表面形成的氢键键能越大,对晶种表面活性点的封闭能力增大,对种分附聚过程的抑制作用增大,导致种分分解率降低及产品粒度的减小。
3. 核糖对铝酸钠溶液种分附聚过程抑制作用随着添加量的增大而增大,当核糖的添加量大于 100mg/L 时,抑制作用增强,当核糖的添加量超过 150mg/L 后,核糖的添加量对分解率减小的影响不再显著。随着苛碱浓度的增大,核糖对铝酸钠溶液种分附聚过程抑制作用逐渐增大,种分过程出现成核现象,且成核现象持续的时间也随之增长。
4. 四氢糠醇的添加对铝酸钠溶液种分过程分解率及产品氢氧化铝粒度未产生明显的影响。随着苛碱浓度的增大,四氢糠醇对铝酸钠溶液种分附聚过程作用由抑制作用逐渐转变为促进作用,当苛碱浓度继续增大至 160g/L 时,种分过程以长大为主。
5. 四氢呋喃的添加对铝酸钠溶液种分附聚过程具有明显的促进作用,且随着添加量的增大,促进作用增强,当添加量增至 200mg/L 时,促进作用稍有减弱。苛碱浓度越高,四氢呋喃对种分附聚过程的促进作用越强。
6. 核糖的添加明显改变产品的形貌,添加量越大,细化作用越明显。四氢糠醇的添加对产品的形貌没有产生明显的影响,仅产品晶体表面出现了少量的片状单晶。四氢呋喃的添加明显改善了种分附聚过程,当其添加量为 100mg/L 时,晶粒之间有大量小粒径的氢氧化铝颗粒填充,晶粒之间的连接比较紧密,此浓度下产品粒径明显增大。
7. 添加核糖、四氢糠醇、四氢呋喃对种分产品氢氧化铝的晶型不产生影响,产品氢氧化铝都是 Gibbsite 氢氧化铝晶体晶型,仅结晶度存在少许差别。
8. 核糖分子上官能团较多,存在多种吸附方式,经量化计算可推测核糖分子主要通过五元环上的羧基与晶体表面形成氢键而产生有效吸附,从而封闭

Al(OH)₃晶种表面的活性位点，抑制种分附聚过程。

9. 四氢糠醇分子中dO1—O2与Gibbsite氢氧化铝晶体晶体表面氧原子间距相差较大，所以O1和O2通过氢键作用很难同时吸附在晶体表面，四氢糠醇分子吸附在晶种表面后电子态密度图并未发生明显的变化，说明四氢糠醇的添加并没有明显改善晶种表面特性，对种分附聚过程未产生显著影响。

10. 四氢呋喃分子中氧原子的净电荷数绝对值最小，且作用模型的Fermi能级降低程度最小，可知四氢呋喃添加能明显促进铝酸钠溶液的种分附聚过程。

参考文献

- [1] 黄茜蕊, 黄仲. 我国铝资源、铝工业现状、问题与发展. 矿产保护与利用 2007, (3):10-15
- [2] 陈祺, 关慧勤, 熊慧. 世界铝工业资源—铝土矿、氧化铝开发利用情况. 世界有色金属 2007, (1):27-33
- [3] 曹异生. 铝工业进展及前景展望. 中国金属通报 2007, 47 1-5
- [4] 安德军. 我国铝土业的发展和面临的挑战. 世界有色金属 2002, (4):32-35
- [5] 杨重恩. 氧化铝生产工艺学. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 2-41
- [6] 张启慧. 用一水硬铝石矿的拜耳法溶出生产砂状氧化铝. 矿产综合利用 1997, (6):42-45
- [7] 陆钦芳. 关于我国氧化铝工业竞争力和发展对策的探讨. 轻金属 2001, 5 3-6
- [8] 杨重恩. 轻金属冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
- [9] 陈念贻. 氧化铝生产的物理化学. 上海: 上海科技出版社, 1962. 3-45
- [10] 成琼文, 李小斌, 彭志宏. 铝酸钠溶液的粘度. 中南大学学报(自然科学版) 2005, 36 (2):229-233
- [11] 王雅静, 翟玉春, 田彦文. 铝酸钠溶液比热性质回归方程的研究. 有色矿冶 2005, 21 (1):19-21
- [12] 王雅静, 翟玉春, 田彦文. 铝酸钠溶液表面张力的化工数学模型. 有色金属 2004, 56 (3):60-62
- [13] 王雅静, 翟玉春, 田彦文. 铝酸钠溶液结构改变时的表面张力变化. 过程工程学报 2003, 3 (2):121-124
- [14] 下里纯一郎. 铝酸钠溶液的特性. 工业化学杂志 1962, 65 (11):1779-1782
- [15] Moolenaar R J; Evans J C. The Structure of the Aluminate Ion in Solution at High PH. J. Physchem 1970, 74 3629-3636
- [16] 洪梅, 曹益林, 柳妙修. 铝酸钠溶液的 ^{27}Al 核磁共振谱研究. 轻金属 1994, 5 26-27
- [17] 陈念贻. 铝酸钠溶液中 NaOH 活度的测定. 2 1993, (22-25):
- [18] 陈念贻. 铝酸钠溶液紫外光谱的研究. 轻金属 1992, 1 24-26
- [19] Plumb R C; Swaine J W. Oxide-coated electrodes II Aluminum in alkaline solutions and the nature of the aluminate ion. J. Phy. Chem. 1964, 68 2057-2064
- [20] Pavlov L N; Eremin N I. Raman spectra of aqueous solutions of lithium, sodium and potassium aluminates. Tsventnye Metally (in Russian) 1969, 8 56-58

- [21] Mironov V E; Pavlov L V. On the structure of aluminate ions. *Tsvetnye Metally* (in Russian) 1969, 42 (7):56-57
- [22] Carreira L A; Maroni V A. Raman and Infrared Spectra and Structures of the aluminate ions. *J. Chemical Physics* 1966, 45 2216-2220
- [23] 柳妙修, 曹益林, 陈念贻. 高苛性比铝酸钠溶液的 Raman 光谱研究. *金属学报* 1991, 6 (27):443-445
- [24] Liu M X ; Chen N Y. Influence of preparative histroy on structure and properties of sodium aluminate solution. *Transactions of Nfsoc* 1992, 2 (2):28-31
- [25] 丘国芳, 陈念贻, 阎立诚. 高浓度铝酸钠溶液的光谱. *中国有色金属学报* 1996, 6 (1):53-56
- [26] 孙素琴, 胡鑫尧, 洪梅. NIR FT2Raman 研究铝酸钠溶液的碳酸化过程. *光谱学与光谱分析* 1994, 14 (5):35-37
- [27] 李洁. 过饱和铝酸钠溶液结构及分解机理的研究: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2002
- [28] Watling H. Spectroscopy of Concentrated sodium aluminate solution. *Applied Spectroscopy* 1998, 52 (2):250-258
- [29] 张牧群, 尹周澜, 陈启元. 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
- [30] 李洁, 陈启元, 张平民. 中等浓度过饱和铝酸钠溶液自发分解过程 Raman 光谱研究. *中国学术期刊文摘* 2001, 7 (8):1008
- [31] 赵继华, 陈启元, 张平民. 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
- [32] 吴玉胜, 毕诗文, 杨毅宏. 种分生产砂状氧化铝的研究进展. *轻金属* 2005, (12):13-17
- [33] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜. 超声强化和温度对铝酸钠溶液种分过程的影响. *中国有色金属学报* 2002, 12 (3):607-610
- [34] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜. 铝酸钠溶液晶种分解过程中的分形动力学. *中南工业大学学报* 2002, 33 (2):157-159
- [35] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜. 超声波强化铝酸钠溶液种分过程的成核行为. *湖南冶金* 2003, 31 (4):15-22
- [36] 刘吉波. 超声波强化铝酸钠溶液分解过程机理的研究: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2004
- [37] 韩颜卿, 姚静武, 张学英. 磁场对铝酸钠溶液种分分解的影响. *矿产保护和利用* 1999, 4 (2):26-28

- [38] 上官正. 高活性氢氧化铝晶种的制备. 轻金属 1995, 8 12-14
- [39] H.Mike. Crystal size change with elapsed time of aluminium hydroxide in industrial crystallization. J. Applied Crystallography 1994, 20 (3):346-352
- [40] Li Dianfeng; Bi Shiwen; Yang Yihong. A kind of activity seed used for the precipitation of the sodium aluminate liquor. Light Metal 1997, 97-100
- [41] 谢雁丽, 毕诗文, 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
- [42] 谢雁丽, 李尚明, 毕诗文. 强化铝酸钠溶液晶种分解过程的研究. 轻金属 2000, (7):18-24
- [43] Qiyuan Chen; Jianguo Yin; Zhoulun Yin. Effect of mechanically activated seeds on the agglomeration process of supersaturated sodium aluminate liquors. Light Metals 2007, 157-161
- [44] Milind V. Chaulal. Light Metals 1990, 85-94
- [45] С. И. Кузнецов. Журнал прикладной химии. Вып 1963, 12 2757-2759
- [46] N.Brown. Light Metals 1990, 131~139
- [47] Harvey R L. Light Metals 1990, 141-145
- [48] Robert P. Mahoney European Patent, 602900, 06-22, 1994.
- [49] William B. Chnieders U.S. Patent, 990658, 12-14, 1992.
- [50] Petr A.Dimas; Authon E. Gross U.S. Patent, 5275628, 01-04.
- [51] Allied Colloids L TD. European Patent, 631985.
- [52] Lester A D Chin. Chemical additive in bayer production. Light Metals 1991, 155-158
- [53] Moody G M Production of Alumina. European Patent, 631985, 01-04, 1995.
- [54] Willam J.Roe; Aurora; Jacqueline L.Perisho Use of polymers in alumina precipitation in the bayer process of bauxite beneficiation U.S. Patent, 4608237, 08-26, 1986.
- [55] Willam J.Roe; Roswell; Ga Alumina crystal growth additive. U.S. Patent, 5106599, 03-21, 1992.
- [56] Johannes H D; Reinhard B D; Juergen F D Using polyglycerines in the Bayer process to increase crystal size of the product. U.S. Patent, 5312603, 05-17, 1985.
- [57] 吴玉胜, 于海燕, 杨毅宏. 添加剂对铝酸钠溶液晶种分解过程附聚及二次成核的影响. 化工学报 2005, 56 (12):2434-2439
- [58] 陈文汨, 阳征会, 张利. 结晶添加剂强化铝酸钠溶液种分过程的研究. 湖南有色金属 2002, 18 (6):23-26

- [59] 阳征会, 陈文汨, 阳征保. 添加剂强化铝酸钠溶液分解的实验研究. 湖南冶金 2003, 31 (1):16-20
- [60] 吴晓华, 陈滨, 李小斌. 表面活性剂强化铝酸钠溶液晶种分解的研究进展. 江西有色金属 2006, 20 (2):13-19
- [61] 谢雁丽, 毕诗文, 任文材. 添加剂在拜耳法铝酸钠溶液分解中的应用. 轻金属 2000, (1):25-26
- [62] Clarence A. Miller; P. Neogi. Interfacial Phenomena Equilibrium and Dynamic Effects. 北京: 石油工业出版社, 1985.
- [63] 陈宗洪, 王光信, 徐桂英. 胶体与界面化学. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [64] 薛红, 毕诗文, 谢雁丽. 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
- [65] 赵苏, 毕诗文, 杨毅宏. 阴离子表面活性剂对铝酸钠溶液种分过程的影响. 东北大学学报(自然科学版) 2004, 25 (2):139-141
- [66] 赵苏, 马纯聪, 张洪波. 阴离子表面活性剂强化铝酸钠溶液种分过程的 SEM 研究. 沈阳建筑大学学报(自然科学版) 2006, 22 (4):584-587
- [67] 杨毅宏, 毕诗文, 谢雁丽. 表面活性剂对铝酸钠溶液种子搅拌分解的影响. 东北大学学报(自然科学版) 2002, 23 (11):1076-1078
- [68] 张斌. 添加剂强化拜耳法种分工艺与理论研究: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2003
- [69] 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):28-31
- [70] 张斌, 陈启元, 周科朝. 改性有机添加剂对铝酸钠溶液种分分解速率的影响. 中南大学学报(自然科学版) 2006, 37 (5):932-936
- [71] 张斌, 周科朝, 陈启元. 添加剂强化拜耳法种分分解的工艺条件实验. 中南大学学报(自然科学版) 2006, 37 (3):422-426
- [72] 陈锋, 毕诗文, 张宝砚. 阴离子油性添加剂对铝酸钠溶液晶种分解的影响. 东北大学学报(自然科学版) 2004, 25 (6):606-609
- [73] 陈锋, 张宝砚, 毕诗文. 添加剂对铝酸钠溶液晶种分解产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 的影响. 中国有色金属学报 2005, 15 (12):2054-2059
- [74] 陈锋, 张宝砚, 毕诗文. 非离子型油溶性添加剂对铝酸钠溶液晶种分解的影响. 东北大学学报(自然科学版) 2006, 27 (3):300-303
- [75] Jiang D E; Emily A. Carter. First principles study of H_2S adsorption and dissociation on Fe(110). Surface Science 2005, 58 (3):60-68
- [76] Wang Xiaojing; Parasuraman Selvam. A theoretical study on the cyclopropane

adsorption onto the copper surfaces by density functional theory and quantum chemical molecular dynamics methods. *Journal of Molecular Catalysis* 2004, 220 189-198

[77] Julian D Gale; Andrew L Rohl. An ab Initio Study of the Structure and Properties of Aluminum Hydroxide: Gibbsite and Bayerite. *J Phys Chem B* 2001, 105 10236-10242

[78] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *J Chem Phys* 1990, 92 508-517

[79] Delley B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach. *J Chem Phys* 1991, 94 7245-7250

[80] 王道隆. 轻金属冶金分析. 北京: 冶金工业出版社, 2001.

[81] 刘宏. 流动注射铝酸钠溶液氧化铝浓度的测定. *轻金属* 1999, 5 26-27

[82] 联合法生产氧化铝组编. 联合法生产氧化铝控制分析. 北京: 冶金工业出版社, 1975.

[83] 熊沛石. 分析化学简明教程. 北京: 冶金工业出版社, 1988.

[84] Grocott S C; Rosenberg S P. *Proc. International Alumina Quality Workshop*, Gladstone, Qld. 1986, 271-276

[85] Coyne J F; Wainwright M S; Cant N W. *Light Metals* 1995, 39

[86] Kummert R; Stumm W. *J. Colloid Interface Sci.* 1980, 75 373-382

[87] Motekaitis R J; Martell A E. *Inorg. Chem.* 1984, 23 18-19

[88] Isabelle Seyssiecq; Stephane Veessler. The influence of additives on the crystal habit of gibbsite. *Journal of Crystal Growth* 1999, 174-180

致 谢

首先诚挚的感谢我的导师陈启元教授。老师严谨求实的治学态度、高度的敬业精神、兢兢业业、孜孜以求的工作作风和大胆创新的进取精神深深的影响了我。本课题从选题立题、实验设计，到具体实验、结果分析，直至文章撰写和论文的修改都凝结了导师的心血和智慧结晶。他渊博的知识、开阔的视野和敏锐的思维给了我启迪，他悉心的教导使我得以一窥氧化铝添加剂领域的深奥。

同时，我要特别感谢尹周澜教授对实验的悉心指导和论文的反复修改，尹老师多次询问研究进程，并为我指点迷津，帮助我开拓研究思路，精心点拨、热忱鼓励。在她的悉心指导下，我学会了科学研究的思路，为将来的学习、工作奠定了基础，再次表示诚挚的谢意。感谢刘常青教授、吴争平老师、黄淑球老师的帮助，是你们的关心和支持，使我的课题研究更加顺利，论文能够更加完整严谨，在此表示真诚的谢意。

感谢曾纪术师兄、吕保林师兄不厌其烦的指出我研究中的缺失，且总能在我迷惘时为我解惑，也感谢马颖、唐素娟、董觉等同学的帮忙，张立川在背后的默默支持更是我前进的动力，恭喜我们顺利走过这三年。感谢冶金及应用物理化学研究所的全体老师、全体博士和硕士的热心指导和帮助，感谢化学化工学院帮助过我的老师和同学！

最后，谨以此文献给我挚爱的双亲。

攻读硕士学位期间主要研究成果

- [1] 董楠娅, 陈启元, 尹周澜.呋喃糖类添加剂对铝酸钠溶液种分过程的影响.有色金属(冶炼部分)
- [2] 董楠娅, 陈启元, 尹周澜.五元杂环类添加剂对铝酸钠溶液种分过程的影响.中国有色金属学报(2008 年增刊)