

硼酸铝晶须烧结物中硫酸钾的浸溶研究

高世扬 白延峰 夏树屏 李青凤

(中国科学院青海盐湖研究所, 810008)

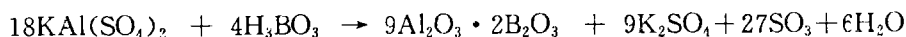
摘要 采用明矾与硼酸反应, 在 1150℃ 硫酸钾熔盐中合成硼酸铝 ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) 晶须, 分别用水, 不同浓度盐酸和不同浓度硫酸, 在不同温度, 不同搅拌速率下对烧结物进行浸溶实验, 得到浸溶曲线, 对反应产物进行物相鉴定, 为硼酸铝晶须制备工艺中最佳条件的选择及硫酸钾回收提供依据。

关键词 硼酸铝 硫酸钾 浸溶动力学

硼铝氧化物的摩尔比不同可以形成多种硼酸铝化合物, 文献报导的有七种化合物: $\text{Al}_4(\text{BO}_3)_2\text{O}_3$; $\text{Al}_9(\text{BO}_3)_4\text{O}_{12}$; $\text{Al}(\text{BO}_3)_4\text{O}_{21}$; $\text{Al}_{16}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{15}$; $\text{Al}_6(\text{BO}_3)_8\text{O}_5$; $\text{Al}_{18}(\text{BO}_3)_8\text{O}_{15}$ 和 $\text{Al}_{18}(\text{BO}_3)_4\text{O}_{21}$ 。在这些化合物中, 氧化铝与氧化硼比值最高的是 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, 由于该化合物具有绝热, 电绝缘, 耐腐蚀性, 又是一种晶须材料, 近年来作为新型的无机材料, 加入铝合金、塑料、热塑树脂、陶瓷中具有增强作用, 还可以在其它金属、橡胶、氮化硅等材料上进行穿衣, 形成一种复合材料, 正在开拓多方面应用, 如高温过滤砂心、马达轴承、滑动部件、航空部件、工程塑料及生物材料等方面。对于硼酸铝的制备方法, 性能^[1], 结构, 应用等日本已公布有百余篇专利; 在国内, 赵槐礼等^[2]已公布了制备实验专利。

一般可以采用含铝的化合物作为铝的供给物, 任何含硼的化合物作为硼的供给物, 在 1100℃ 以上高温下焙烧反应形成 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 产物, 并在熔盐中控制晶体单向生长形成晶须^[3,4]。

高世扬等人根据我国资源特色利用精制无水明矾与硼酸反应并在硫酸钾熔盐中制备 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, 其反应方程如下:



可见, 该反应能利用大量的明矾, 生产高产值的硼酸铝晶须, 副产硫酸钾和三氧化硫(可用以制硫酸), 在制备过程中, 有高温反应, 烧结物浸溶和晶须分级分离, 硫酸钾回收等, 其中高温反应物料, 配比, 反应温度, 时间, 介质条件等, 文献中已有不少报导, 但对晶须烧结物的处理, 文献中^[1]仅提到在 0.1mol/L HCl 中煮沸浸溶分离, 作者认为该反应除原料自身反应产物硫酸钾及加入的硫酸钾外, 其它溶解物甚微, 因而对烧结物进行浸溶, 就是对硫酸钾的浸溶。与本实验相关的硫酸钾浸溶条件一直未见到文献报道, 夏树屏等人曾对软钾镁矾, 氯柱硼镁石, 光卤石的溶解动力学进行过详细研究^[5~7]。我们对烧结物在水中, 在不同温度, 不同搅拌速率以及在不同浓度盐酸和不同浓度硫酸溶液中的浸溶过程进行了研究, 为该晶须制备工艺中最佳条件的选择和硫酸回收利用提供了工艺基础。

1、实验部分

1.1 原料：

明矾(工业优品,温州市平阳矾矿化工厂生产),含 $\text{AlK}(\text{SO}_4)$ 98.86%,在 350°C 电炉中,将明矾焙烧 4 小时,得到脱水明矾,经研磨,过(120 目)筛,混合,装瓶,备用。

硼酸:A.R. 北京化工试剂厂生产,研磨后,过 80 目筛。

硫酸钾:A.R. 北京化工试剂厂生产,研磨后,过 80 目筛。

1.2 K_2SO_4 和 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 样块的制备：

按 $\text{Al/B(摩尔比)}=4:1$, $(\text{Al+B})/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{摩尔比})=1:0.5$,原料总质量为 35.4064g,称取脱水明矾、硼酸和硫酸钾,将原料在球磨机上以 100—120rpm 的转速混合均匀,用园柱形模具(直径 $d=35.5\text{mm}$, $h=23\text{mm}$),在 $60\text{kg}/\text{cm}^2(6\text{MPa})$ 下压成块,将压好的样块放入刚玉坩埚中,在程控高温炉中控制升温速率,即以 30Kmin^{-2} 从室温升至 973K ,再以 8Kmin^{-1} 的升温速率从 973K 升至 1323K ,再以 3Kmin^{-1} 的升温速率升到 1423K ,在 1423K 时的反应物在硫酸钾熔盐中恒温 4 小时。断电后,自然冷却至室温。样品仍保持原压块形状(可供浸溶实验用)。将此熔块用水进行浸溶,固液分离,用水洗涤固体至无 SO_4^{2-} ,烘干后得白色粉末晶体,采用 GB 1275—77 硫酸铝钾的国家标准分析方法测定铝,用四苯硼钠重量法测定钾,甘露醇法测定硼,化学分析结果如表 1 所示,表 1 中 No. 1 是在硫酸钾熔盐中生长成硼酸铝晶须, No. 2 是在晶须中含有少量的 Al_2O_3 ,并用 X-Ray 粉末衍射进行物相鉴定结果表明产物是 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$,浸溶液用作硫酸钾回收实验。

表 1 样品的化学分析结果

No	样品重量(g)	Al_2O_3	B_2O_3
1	0.3152	87.07	12.94
2	0.3097	89.69	11.62
理论值		86.83	13.17

1.3 实验方法

浸溶实验采用两种方法:一种是自动跟踪法,另一种是取液样化学分析法。

1.3.1 自动跟踪法 采用我们自己设计组装的微机进行 A/D 转换的自动跟踪仪,该仪器使用一台 PHS—10A 离子计,可以同时为数支电极的电位进行测定。同时联结一台 DDS—10A 型电导率仪^[8],将溶液中 K^+ 电位和电导的变化与时间的关系进行数据采集,储存,校正和作图。

1.3.2 取样法 先将 250ml 溶剂放入 300ml 恒温玻璃套杯内,置于恒温槽中,达到所需温度后,放入熔块,调节转速仪到所需转速,密封,同时计时;在不同时间,从带有砂芯的取样管口用针筒取液样。将液样放入容量瓶中进行稀释并取样,用四苯硼钠重量法测定钾,绘出 $\text{K}^+ \sim t(\text{min})$ 曲线。

本文进行了不同介质,在不同温度、不同转速度、不同盐酸浓度和不同浓度硫酸溶液对样块的浸溶实验。

2、实验结果和讨论

2.1 转速实验 以前我们进行溶解反应转速实验时,使用转速计进行校正,这种方法不能跟踪测定转速,现在我们自己设计加工了一台可调转速仪,可以准确控制搅拌速率,熔块在 20℃水中进行了不同搅拌速率;100rpm,200rpm,300rpm,400rpm,600rpm 和 800rpm 的浸溶实验,结果如表 2 所示,用不同转速对时间作图,从图 1 所示可以看出,搅拌速率对样品中硫酸钾的浸溶有较大的影响.当转速<100rpm 时,浸溶很慢,约 6000 分钟才能达到浸溶完全;转速在 200—400rpm 时,约需 4000 分钟达到完全;转速>600rpm 时,只需 2800 分钟即可达到浸溶完全。结果表明,在 25℃ 浸溶,在工艺上是不可取的,需要提高浸溶温度。

表 2 水中不同搅拌速率的浸溶实验数据

100rpm		200rpm		400rpm	
Time(min)	K ⁺ (mol/L)	Time(min)	K ⁺ (mol/L)	Time(min)	K ⁺ (mol/L)
5	0.0415	8	0.0389	5	0.0754
30	0.0770	20	0.0761	24	0.1058
60	0.0928	188	0.1633	64	0.1236
180	0.1306	543	0.2574	180	0.1624
420	0.1764	2070	0.3572	420	0.2107
660	0.2076	3551	0.4182	660	0.2397
1000	0.2370	4200	0.4693	868	0.2617
1440	0.2757			1383	0.3030
6000	0.4595			1863	0.3371
				2333	0.3622
				3023	0.3965
				3743	0.4214
600rpm		800rpm			
Time(min)	K ⁺ (mol/L)	Time(min)	K ⁺ (mol/L)		
5	0.0907	5	0.1608		
30	0.1804	25	0.1473		
60	0.1231	70	0.1708		
180	0.1559	185	0.2210		
420	0.2087	420	0.2798		
660	0.2439	535	0.3069		
900	0.2690	1440	0.4852		
1440	0.3198	2310	0.4922		
1860	0.3533				
2310	0.4063				

2.2 温度实验

熔块样在水中固定转速为 600rpm,分别进行了 20℃,30℃,40℃,50℃,60℃ 和 80℃ 时浸溶实验,结果如表 3 和图 2 所示,从图 2 可以看出,温度对浸溶过程影响颇大,随温度升高溶解曲线斜率增加,T=30℃ 时约需 400 分钟达到浸溶完全;T=40—50℃ 时,只需 180 分钟;T>60℃ 时,约 60 分钟就达到浸溶完全;80℃ 以上浸溶时间明显减少。

2.3 在不同浓度盐酸中的浸溶实验

在 40℃,400rpm 条件下进行了浓度分别是 0.1mol/L、0.5mol/L、1.0mol/L 和 2.0mol/L 的盐酸溶液中的浸溶实验,结果如表 4 和图 3 所示,结果表明酸度增大,浸溶速加快,显然这时 K₂SO₄ 的溶解主要受[H⁺]率的影响,当[H⁺]>0.5mol/L 时酸度效应较为明显,[H⁺]<0.2mol/L 时,酸度影响不明显,0.1mol/L 盐酸中浸溶完全需要 200 分钟,在 0.2mol/L 盐酸中浸溶中完全需 100 分钟,在 2mol/L 盐酸中浸溶 50 分钟就达到最大值。

本实验结果表明在 0.5mol/L 盐酸中,在 40℃ 时,仅 100 分钟浸溶即可完全。

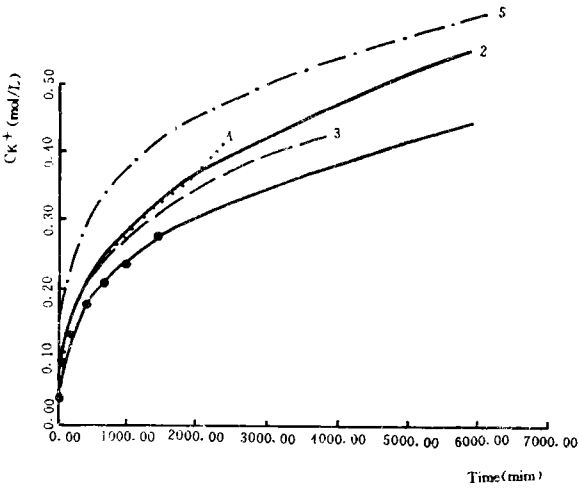
2.4 在不同浓度硫酸中的浸溶实验

在 40℃,400rpm 条件下,分别进行了 0.1mol/L、0.25mol/L、0.5mol/L、1.0mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中的浸溶实验,结果如表 5 和图 4 所示,在 0.1mol/L H₂SO₄ 溶液中浸溶需要 100 分钟,0.5mol/L 时 50 分钟,1mol/L 完全以上的酸度则不到 50 分钟就达到最大值,在工艺条件选择时不宜选用酸度过高。

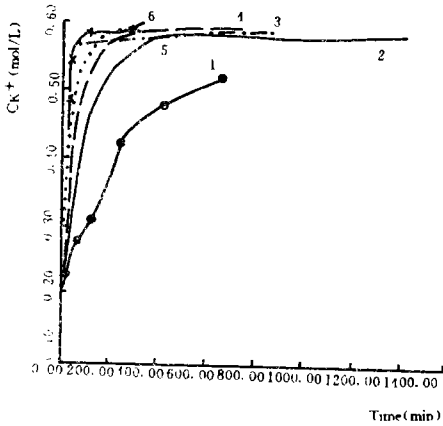
综上所述,我们获得以下结果:

- 1、硼酸铝的熔块在水中温度为 40~60℃ 时,搅拌速率 400~600rpm 下浸溶需要 3 小时。
- 2、从硫酸和盐酸酸度的影响表明,酸度对浸溶时间有较明显的缩短作用,文献中提出在 1mol/LHCl 水溶液中煮沸 2 小时。

我们的实验结果表明,采用 40~60℃ 0.25mol/L 的硫酸或 0.5mol/L 盐酸水溶液中浸取 2 小时即可达到将熔块中的硫酸钾完全浸出,因为体系中含有硫酸需要回收,宜选用硫酸作为浸溶液,进行液固分离可获得 Al₂B₂O₇ 产品,母液回收硫酸钾。



1: 20℃ 2: 30℃ 3: 40℃ 4: 50℃ 5: 60℃ 6: 80℃
图1 水中不同搅拌速率时的 K⁺~t 的浸溶曲线



1: 20℃ 2: 30℃ 3: 40℃ 4: 50℃ 5: 60℃ 6: 80℃
图2 水中不同温度下的 K⁺~t 的浸溶曲线

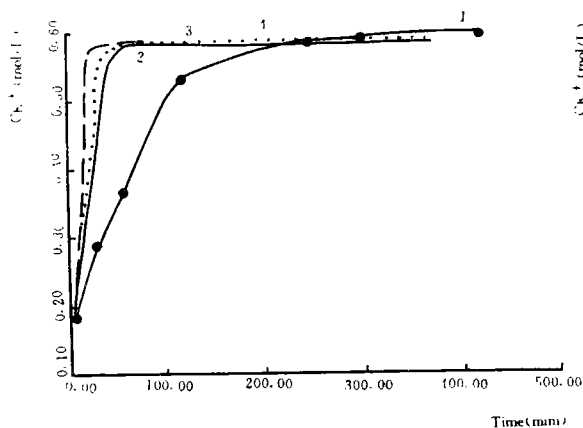
表 3 水中不同温度下的浸溶实验(600rpm)

20℃		30℃		40℃	
Time(min)	K ⁺ (mol/L)	Time(min)	K ⁺ (mol/L)	Time(min)	K ⁺ (mol/L)
6	0.1473	5	0.1213	8	0.1445
31	0.2310	27	0.2545	37	0.3602
64	0.2805	64	0.3748	73	0.5224
129	0.3423	187	0.5199	180	0.5808
248	0.4241	420	0.5797	420	0.5834
428	0.4811	660	0.5808	660	0.5858
660	0.5201	921	0.5838	870	0.5849
783	0.5443	1433	0.5864		
		2113	0.5897		

50℃		60℃		80℃	
Time(min)	K ⁺ (mol/L)	Time(min)	K ⁺ (mol/L)	Time(min)	K ⁺ (mol/L)
5	0.1730	6	0.2054	7	0.2390
33	0.3298	31	0.5283	21	0.3676
63	0.4520	60	0.5655	32	0.4632
127	0.5313	120	0.5663	60	0.5700
191	0.5633	180	0.5700	120	0.5819
431	0.5871	300	0.5731	180	0.5808
745	0.5901	420	0.5752	316	0.5945

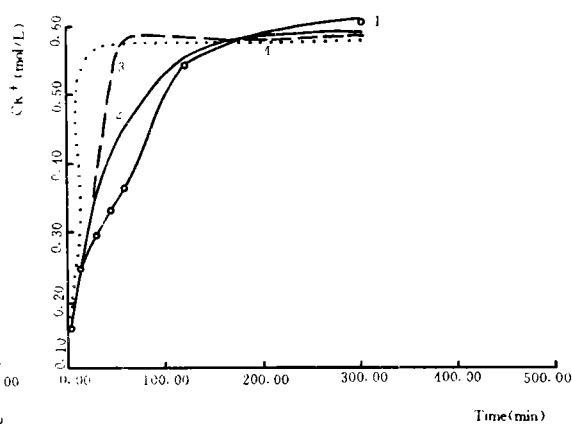
表 4 不同浓度盐酸中的浸溶实验数据

0.1(mol/L)		0.5(mol/L)		1.0(mol/L)		2.0(mol/L)	
Time (min)	K ⁺ (mol/L)	Time (min)	K ⁺ (mol/L)	Time (min)	K ⁺ (mol/L)	Time (min)	K ⁺ (mol/L)
7	0.1817	5	0.1966	6	0.1966	5	0.1939
31	0.2877	20	0.3427	33	0.4785	10	0.2757
60	0.3672	30	0.4360	60	0.5785	20	0.4829
120	0.5287	45	0.5711	120	0.5808	33	0.5819
248	0.5819	60	0.5834	250	0.5841	60	0.5804
420	0.5912	120	0.5815			120	0.5838
		300	0.5878			370	0.5852



1: 0.1(ml/L) 2: 0.5(ml/L) 3: 1.0(ml/L) 4: 2.0(ml/L)

图3 不同浓度盐酸中的 K^+ -t 浸溶曲线



1: 1.0(ml/L) 2: 0.5(ml/L) 3: 0.5(ml/L) 4: 1.0(ml/L)

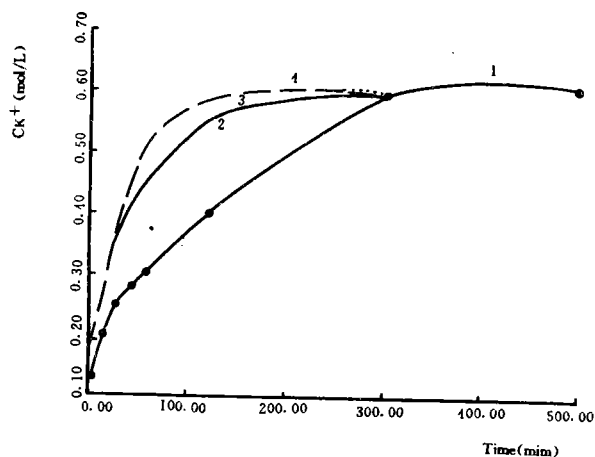
图4 不同浓度硫酸中的 K^+ -t 浸溶曲线

表5 不同浓度硫酸中的浸溶实验数据

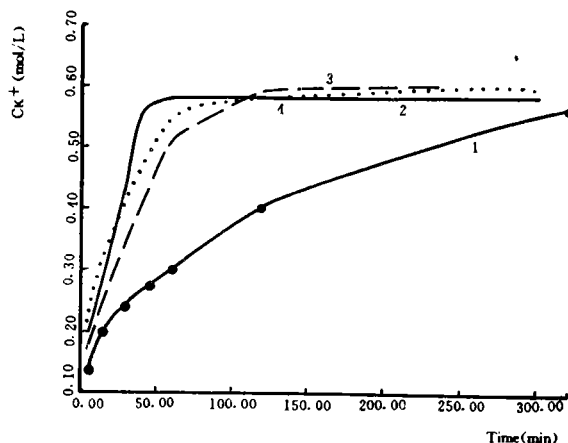
0.1(mol/L)		0.5(mol/L)		1.0(mol/L)		2.0(mol/L)	
Time (min)	K^+ (mol/L)	Time (min)	K^+ (mol/L)	Time (min)	K^+ (mol/L)	Time (min)	K^+ (mol/L)
5	0.1596	5	0.1829	5	0.1739	5	0.1961
15	0.2489	20	0.2828	15	0.2534	15	0.3371
30	0.2965	30	0.3564	30	0.3726	30	0.5663
45	0.3319	45	0.4148	45	0.5186	45	0.5748
60	0.3646	60	0.4509	60	0.5804	60	0.5759
120	0.5424	120	0.5547	120	0.5838	120	0.5759
300	0.6072	300	0.5878	300	0.5856	300	0.5789

表6 0.25(mol/L)硫酸中不同温度的实验数据

20°C		40°C		60°C		80°C	
Time (min)	K^+ (mol/L)	Time (min)	K^+ (mol/L)	Time (min)	K^+ (mol/L)	Time (min)	K^+ (mol/L)
5	0.1311	5	0.1829	5	0.1821	5	0.1773
15	0.1968	20	0.2828	12	0.2411	10	0.2247
30	0.2482	30	0.3564	20	0.3058	20	0.2958
45	0.2769	45	0.4148	30	0.3732	30	0.3613
60	0.3017	60	0.4509	45	0.4461	45	0.4569
120	0.3981	120	0.5547	60	0.5116	60	0.5153
300	0.5960	300	0.5878	120	0.5875	120	0.5854
500	0.6083			300	0.5923	300	0.5975



1: 20°C 2: 40°C 3: 60°C 4: 80°C
图 5 0.25(mol/L)硫酸中不同温度的 K^+-t 浸溶曲线



1: 20°C 2: 40°C 3: 60°C 4: 80°C
图 6 0.5(mol/L)盐酸中不同温度的 K^+-t 浸溶曲线

表 7 0.50(mol/L)盐酸中不同温度的浸溶实验数据

20°C		40°C		60°C		80°C	
Time (min)	K^+ (mol/L)	Time (min)	K^+ (mol/L)	Time (min)	K^+ (mol/L)	Time (min)	K^+ (mol/L)
5	0.1313	5	0.1966	5	0.1706	5	0.2139
15	0.1965	20	0.3427	10	0.2158	10	0.2764
30	0.2403	30	0.4360	20	0.2865	20	0.3512
45	0.2735	45	0.5711	30	0.3442	30	0.4152
60	0.2991	60	0.5834	45	0.4327	45	0.4911
120	0.4033	120	0.5815	60	0.5131	60	0.5473
320	0.5670	300	0.5878	120	0.5923	120	0.5834
480	0.5957			250	0.5998	300	0.5998

参 考 文 献

- [1] Siba P. Ray "Preparation and Characterization of Aluminum Borate" J. Am. Ceram. Soc. 1992, 75(9), 2605-609.
- [2] 赵槐礼 C. N. 1095015
- [3] Kitamura, Sakana, Kohji, Eurp. Pat. No. 1988, 296779.
- [4] H. Wada, K. Sakane, T. Kitamura, J. Mater. Sci. Letters. 1991, 10, 1076-1077
- [5] 曾忠民, 夏树屏等, 盐湖研究, 1994, 2(1), 57-62.
- [6] 夏树屏, 刘志宏, 高世扬, 无机化学, 1993, 9(3), 279-285.
- [7] 洪显兰, 夏树屏, 高世扬, 应用化学, 1994, 11(3), 25-31.
- [8] 夏树屏, 李青凤, 陈若愚, 高世扬, 计算机与应用化学, 1995, 12(2), 132-136.

Study on Dissolution of Potassium Sulfate from Melting Salt Block of Aluminium Borate

Gao Shiyang Bai Yifong Xia Shuping

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

The aluminium borate was synthesized by the raw materials of alum and boric acid in the melting potassium sulfate. The dissolution experiments for the K_2SO_4 from the block. Such as water, different concentrations of HCl and H_2SO_4 , and temperatures, stirring rates, respectively have been conducted. $Al_9B_4O_{33}$ was separated and identified by X — Ray powder diffraction analysis. This paper reports the favorable condition for preparation aluminium borate and for recovery of K_2SO_4 .

Keywords Aluminium borate Potassium sulfate Dissolution kinetics.