

中和法制备高纯氧化铝微粉

陈巧英, 午新威, 白永民

(中铝山西分公司, 山西 河津 043300)

摘要:介绍了以工业氢氧化铝或工业硫酸铝为原料制备高纯氧化铝微粉的方法。通过溶液精制、中和、洗涤、分散、煅烧等过程可得到纯度为99.99%、产品粒度为1 μm 的氧化铝微粉。

关键词:中和法;氧化铝微粉;制备

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2003)04-0016-03

High Pure Alumina Micropowders
Prepared with Neutral MethodCHEN Qiao-ying, WU Xin-wei,
BAI Yong-min

(Shanxi Branch of China Aluminium Corporation, Hejin 043300, China)

Abstract: The method with which high pure alumina micropowders are prepared as material of industrial aluminum hydroxide or industrial aluminum sulphate is introduced. Alumina micropowder, whose purity is 99.99%, particle size is 1 μm , can be obtained by polishing, neutralizing, washing, dispersing and calcining.

Key words: neutral method; alumina micropowders; preparation

氧化铝精细陶瓷是高科技领域的基础材料之一,由于其具有高熔点、高硬度、绝缘耐热等特性,已被广泛地应用于宇航、核能、能源、冶金、电子、生物化学、化学化工等多种工程。它是一种很有发展前途的产品。国外开发了十余种生产高纯、超细氧化铝的方法^[1],并有批量生产,而国内主要采用铵明矾热分解制备高纯、超细氧化铝,此法在生产过程中产生腐蚀性气体,对环境和设备造成严重危害。近年来,国内高纯、超细 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的应用领域迅速拓宽,引进和消化吸收的氧化铝高技术材料生产线增

加,使得高纯、超细 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的研究、开发成为一个非常活跃的领域。生产1 t多品种 Al_2O_3 可获利润为等量级的冶金级 Al_2O_3 的10倍,甚至100倍,可创造相当可观的经济效益。因此,迅速开发一种低成本、具有竞争力的高纯、超细 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的新方法显得尤为重要。本试验以工业硫酸、工业氢氧化铝(或工业硫酸铝)为主要原料来制备高纯氧化铝微粉。

1 工艺简述

采用工业硫酸溶解工业氢氧化铝(或工业硫酸铝),经溶液精制,氨水中和析出 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,烘干、煅烧得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.1 杂质行为分析

工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的杂质主要是 Na_2O 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 。在用工业硫酸溶解时,钠几乎全部进入溶液形成 Na_2SO_4 。中和时, Na^+ 主要残留在溶液中,而吸附于 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表面的 Na^+ 可洗涤除去。中和过程应当控制较慢的速度,以防止晶间碱的生成。

硅在酸溶时,相当数量的 SiO_2 不与硫酸反应或以原硅酸的形式存在,通过介质过滤即可除去,而进入溶液的硅量相对较少,在中和过程中,其溶解度基本不变,不会沉淀析出进入产品。

用工业硫酸溶解工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$,铁大部分以 Fe^{3+} 进入溶液,少量以 Fe^{2+} 存在,为了采取措施控制铁元素不进入产品,表1列出 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 在中和过程生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀的 pH 范围^[2]。

由表1可知, Fe^{3+} 析出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 pH 值较 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 小,因而在中和时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 先析出来, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始析出时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 已基本析出。为此,在试验中我们对铁元素的控制采取了3种措施,即:溶液精制、介质过滤、络合屏蔽。

收稿日期:2003-03-14 修回日期:2003-05-19

第一作者简介:陈巧英(1968-),女,硕士,工程师。

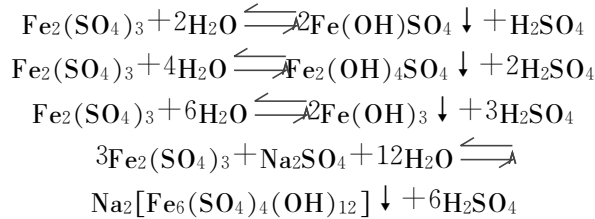
表 1 金属氢氧化物沉淀的 pH 范围

氢氧化物	开始沉淀时的 pH 值(金属离子为 0.10 mol/L)	沉淀完全时的 pH 值(金属离子为 10 ⁻⁵ mol/L)
Fe(OH) ₃	1.5	2.8
Al(OH) ₃	3.4	4.7
Fe(OH) ₂	6.9	8.9

1.2 除铁措施

1.2.1 溶液精制^[3]

合成的硫酸铝溶液中,Fe₂(SO₄)₃ 极易水解,根据溶液的温度和 pH 值的不同,可生成组成不同的碱式硫酸铁、氢氧化铁或黄钠铁矾类沉淀,其反应为:



试验中我们通过提高水解温度、添加活性较强的氧化铝作为活性吸附剂、延长水解时间等来强化水解过程,从而达到除铁的目的。添加过量的活性吸附剂的作用在于中和硫酸铁水解产生的 H₂SO₄,促使水解继续进行;吸附析出的胶态碱式硫酸铁或 Fe(OH)₃。

经反复试验,通过溶液精制,可除去溶液中大部分的 Fe³⁺,除铁效果达 80% 以上。

1.2.2 介质过滤^[4]

由表 1 可知,Fe³⁺ 水解完全(金属离子浓度为 10⁻⁵ mol/L)的 pH 为 2.8,而 Al³⁺ 开始水解的 pH 值为 3.4,因此,我们控制溶液的 pH 在 3 左右,采用介质过滤除去 Fe³⁺ 水解产生的 Fe(OH)₃ 胶粒。

1.2.3 络合屏蔽

介质过滤后的溶液中仍存在部分游离的 Fe³⁺ (10⁻⁵ mol/L),为防止其在中和沉淀 Al(OH)₃·nH₂O 的过程中污染产品,试验采用络合剂对 Fe³⁺ 进行屏蔽。

当 pH<5 时,加入络合剂,溶液中游离的 Fe³⁺ 不会水解析出,只有 pH>5 时,才会析出 Fe(OH)₃,但此时 Al(OH)₃ 已基本析出。因此,当 pH=3 时介质过滤后,添加络合剂,溶液的 pH 值控制在交点前(pH<5),即可达到铁铝分离的目的。

1.3 粒度控制

中和过程析出的 Al(OH)₃·nH₂O 为凝胶状

态,在烘干、煅烧过程中产生严重的团聚现象,烘干后成为很硬的块状物,选用有机试剂^[5],可成功解决产品的团聚问题。

凝胶 Al(OH)₃·nH₂O 经有机试剂分散,分散剂可回收再用,分散后的滤饼在 1 200 ℃ 以上高温煅烧 2.5 h,得到分散性很好的 α-Al₂O₃。

2 试验及结果分析

2.1 溶液精制

在 12% 的硫酸铝溶液中,Al₂O₃ 的质量浓度为 43.38 g/L, Fe₂O₃ 的质量浓度为 0.12 g/L, ρ(Fe₂O₃)/ρ(Al₂O₃) 为 27.66×10⁻⁴。试验中控制一定的水解温度,通过改变活性吸附剂添加量和搅拌时间溶液进行净化除铁。除铁效果见表 2。

表 2 溶液精制后 Al₂O₃、Fe₂O₃ 成分变化

活性吸附剂添加量/g	搅拌时间/h	ρ(Al ₂ O ₃)/g·L ⁻¹	ρ(Fe ₂ O ₃)/g·L ⁻¹	ρ(Fe ₂ O ₃)/ρ(Al ₂ O ₃)
12	2	47.20	0.082	17.40×10 ⁻⁴
	3	49.66	0.039	7.85×10 ⁻⁴
24	2	49.50	0.041	8.28×10 ⁻⁴
	3	62.99	0.041	6.51×10 ⁻⁴
40	2	52.13	0.041	7.86×10 ⁻⁴
	3	51.64	0.024	4.65×10 ⁻⁴

由表 2 看,活性吸附剂添加量为 40 g,搅拌时间为 3 h,除铁效果可达到 80% 以上。

2.2 中和沉淀

溶液精制后,在中和沉淀析出 Al(OH)₃·nH₂O 的过程中通过介质过滤、络合屏蔽可控制铁元素基本上不进入产品。中和至 pH=3、pH=5 的滤液分析结果见表 3。

表 3 中和 pH=3、pH=5 滤液中 Al₂O₃、Fe₂O₃ 成分变化

溶液	ρ(Al ₂ O ₃)/g·L ⁻¹	ρ(Fe ₂ O ₃)/g·L ⁻¹
pH=3 滤液	18.30	0.0022
pH=5 滤液	0.50	0.0015

2.3 产品纯度

以工业硫酸、工业氢氧化铝(或工业硫酸铝)为主要原料通过溶液净化除铁,控制中和 pH 值、中和速度、加热介质过滤、添加络合剂,可使产品 Al₂O₃ 的杂质质量分数≤0.01%,产品纯度达到 99.99%。

产品 Al₂O₃ 中主要杂质的分析结果见表 4。

表 4 Al₂O₃ 中的主要杂质成分(×10⁻⁶)

Na	Si	Fe	Ca
10~30	10~50	3~10	10~15

2.4 产品粒度

中和析出的 Al(OH)₃·nH₂O 凝胶经有机试剂分散后,在干燥过程中未出现团聚现象,烘干煅烧后为分散性较好的 Al₂O₃ 粉末,90%的产品粒度平均达到 1 μm。表 5 为日本产 SKC-2000 型粒度分布仪所测的 Al₂O₃ 微粉的粒度组成。

3 结 论

- (1)试验通过溶液精制、控制中和速度、中和 pH 值、加热介质过滤和添加络合剂等办法,可使产品杂质含量<0.01%,纯度达到 99.99%;
- (2)采用有机试剂对 Al(OH)₃·nH₂O 凝胶进行分散,可有效控制颗粒团聚,得到分散性良好的 Al₂O₃ 粉末,90%的产品的粒度平均为 1 μm 左右。

表 5 Al₂O₃ 微粉的粒度组成

粒度范围/ μm	质量累积分数/%
0~0.2	22.4
0~0.5	54.2
0~1.1	74.9
0~2.2	90.1
0~3.0	92.7
0~4.0	95.3
0~5.0	97.0
0~7.0	98.8
0~10.0	100.0

参考文献:

[1] 施惠娟.超细 Al₂O₃ 的制备与现状[J].轻金属,1990,(7):10-14.

[2] 张祥麟.无机化学[M].长沙:湖南教育出版社,1979.

[3] 杨重恩.氧化铝生产工艺学[M].北京:冶金工业出版社,1982.

[4] 李小斌,陈 斌,杨天足,等.高纯、超细氧化铝粉末制备[J].稀有金属与硬质合金,1993,(6):414-416.

[5] 葛荣德.ZrO₂(Y₂O₅)超细粉末团聚体的形成机理及其团聚状态的控制与表征研究[D].中南工业大学学位论文,1992.

信息之窗

浙江绿环建成全国废旧轮胎常温精细胶粉设备生产和加工示范基地

日前,一家专业研究、开发、生产环保设备——废旧橡胶(轮胎)常温法精细胶粉成套生产线为主的浙江绿环橡胶粉体工程有限公司在浙江嵊州市绿环机械制造有限公司强强联合投资创建而成。这是一家集绿色环保、新材料、资源再生利用为一体的高科技企业;公司将累计投资 1.5 亿元建成国内最大规模的废旧轮胎常温精细粉碎设备生产基地及其年产 2 万吨的精细橡胶粉加工示范生产线,并以此为中心,形成废旧轮胎回收处理、深加工及再生利用产业链的国家级工业园区。

废旧轮胎生产精细胶粉技术是一项符合国家政策扶持的有着广阔前景的朝阳产业。“废橡胶制取超细胶粉”、“建立废橡胶、废轮胎回收处理产业化基地”等项目,已列入《中国 21 世纪议程》和我国再生资源回收利用、环保产业发展、能源节约与资源综合利用等“十五”规划。专家指出,一个以废旧轮胎为主要原料、以粉碎全钢丝子午胎为主攻方向、以生产精细胶粉为龙头的高科技绿色环保产业——胶粉工业已经形成。胶粉工业是废旧轮胎资源综合利用的方向,一个技术含量高、市场潜力大、具有广阔前景的新兴工业。

新创建的浙江绿环公司正是顺应了这一大好时机,所拥有的国家双高一优项目“常温法废旧轮胎精细胶粉成套生产线”是目前国内唯一的高新核心技术。成套生产线主要是由丰利公司引进德国技术研发的“废旧轮胎前处理设备”和绿环公司自主开发的“XJF 型废旧橡胶常温法精细粉碎设备”相配套而成,开创了在常温条件下将废旧轮胎整胎工业化批量生产 60~200 目精细胶粉的先例;整条生产线具有设备配置合理、出胶率高、使用寿命长、动力消耗低、噪音低和自动化程度高等优点。成套生产线性能稳定可靠,各项技术指标均达到标准,在国内国际市场上供不应求。目前,订单源源不断,市场前景十分广阔。

(吴宏富)