

从铝酸钠溶液析出低密度一水软铝石的工艺条件

蔡卫权¹, 余小锋²

- (1. 武汉理工大学 化学工程学院, 武汉 430070;
2. 汉江集团郧县丰源电化制造有限公司, 郧县 442500)

摘 要: 以硫酸铝和尿素水热均相沉淀合成的低密度一水软铝石为晶种, 研究分解条件对溶液分解率和分解产物性质的影响, 还对从铝酸钠溶液析出低密度一水软铝石的过程进行了初步分析。结果表明: 适当延长分解时间, 降低分解温度, 或采用 Al_2O_3 浓度和分子比较低的铝酸钠原液都可以得到较高的分解率; 该晶种具有较好的水热稳定性, 连续使用 3 次对溶液分解率、分解产物的堆密度和比表面积影响不大。推荐工艺条件为: 分子比 1.30~1.45、 Al_2O_3 浓度为 140 g/L 左右的铝酸钠溶液在种子比 1.0 和 180 °C 左右下分解 3 h。

关键词: 水热均相沉淀; 铝酸钠溶液; 水热种分; 低密度一水软铝石

中图分类号: TF 123.7

文献标识码: A

Process conditions for very light boehmite precipitation from sodium aluminate solution

CAI Wei-quan¹, YU Xiao-feng²

- (1. School of Chemical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Fengyuan Electrochemical Manufacture Co. Ltd, Hanjiang Group, Yunxian 442500, China)

Abstract: Effect of decomposition conditions on the ratio of seeded decomposition and properties of precipitation products from sodium aluminate (SA) solutions with the very light boehmite seed prepared from the hydrothermal homogeneous precipitation between aluminum sulfate and urea, was studied. Mechanism of the very light boehmite precipitation process was also analyzed. The results show that with the appropriate increase of precipitation time and decrease of temperature, the initial alumina concentration and molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (MR) can obtain higher ratio of seeded decomposition. The seed has better hydrothermal stability. Ratio of seeded decomposition, tape density and specific surface area of the product almost keep constant after three precipitation cycles. Process conditions are recommended as follows: the SA solutions with MR of 1.30~1.45 and alumina concentration about 140 g/L are decomposed for 3 h at approximate 180 °C with a low seed ratio of 1.0.

Key words: hydrothermal homogeneous precipitation; sodium aluminate solution; hydrothermal seed precipitation; very light boehmite

一水软铝石($\gamma\text{-AlOOH}$ 或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)是欧洲铝土矿的主要成分, 也称薄水铝石或勃姆石, 在工业上广泛用作填料、陶瓷、磨料、耐火材料和催化剂载体等的前驱物^[1]。结晶度良好的一水软铝石可以由无定形

氢氧化铝、三水铝石或拜耳石等氧化铝水合物在 150 °C 以上水热转化得到, 产物通常由 1~10 μm 的多分散粒子组成^[2]。该方法具有技术简单、反应温度低以及产物结构、形貌和粒度容易控制等优点。一水软铝石

基金项目: 武汉理工大学博士科研启动费资助项目(471-38650016)

收稿日期: 2006-06-07; 修订日期: 2006-11-27

通讯作者: 蔡卫权, 副教授; 电话: 027-63490082; 传真: 027-87859019; E-mail: wqcai@home.ipe.ac.cn

用作塑料和聚合物的无烟阻燃填料以及合成橡胶制品的催化剂和阻燃填料时, 低堆密度和较高比表面积带来的高填充性是值得研究者关注的问题。Mishra 等^[3]对比研究了尿素水热均相沉淀 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Cl^- 3 种阴离子对一水软铝石性质的影响, 发现以硫酸铝为原料时产物的堆密度很小, 而比表面积较高。蔡卫权等^[4-5]进一步研究了硫酸铝和尿素水热均相沉淀制备低密度、单相一水软铝石的规律, 证实过量尿素存在下温度升高到 120 °C 时溶液中的铝基本以无定形氢氧化铝形式析出, 140 °C 下恒温 2 h 后形成单相一水软铝石。控制较高的温度和较低的初始 Al^{3+} 浓度, 可以得到密度极小、比表面积较高、孔容较大的空心、类球形一水软铝石针状团簇体。

铝酸钠溶液的晶种分解是氧化铝生产过程中的关键工序, 传统晶种分解以添加三水铝石晶种和析出氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)为基础, 不仅分解时间长、分解率低, 而且 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转化成氧化铝的过程能耗高、产品质量难以调控^[6-7]。而种分中间产物是一水软铝石时, 焙烧后直接转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 能耗约下降 60%, 生产相同质量的氧化铝产品时输送一水软铝石也比输送三水铝石的费用低^[8]。蔡卫权^[9]曾以硫酸铝和尿素水热法制得的低密度一水软铝石为晶种, 研究了其水热分解铝酸钠溶液制备低密度、单相一水软铝石的规律。研究表明, 分解温度和分解时间是影响分解产物晶体结构的关键因素, 该晶种在 100 °C 下分解过饱和铝酸钠溶液 48 h 或在 187 °C 下分解铝酸钠溶液 3 h 都可以得到低密度、单相一水软铝石, 但不同分解条件对产物的形貌影响不大。本文作者进一步研究了工艺条件对铝酸钠溶液分解率、分解产物堆密度和比表面积等性质的影响, 并对从铝酸钠溶液析出低密度一水软铝石的过程进行了初步分析。

1 实验

1.1 低密度一水软铝石晶种的制备及其分解实验

硫酸铝和尿素水热均相沉淀制备低密度一水软铝石晶种的过程见文献^[4-5]。铝酸钠溶液的配制过程如下: 先将铝粉(含量 $\geq 99.5\%$, 北京笃信精细制剂厂)缓慢加入到装有适量氢氧化钠(分析纯, 北京化工厂)溶液的聚四氟乙烯烧杯中, 强力搅拌下形成溶液, 随后滤去不溶性杂质。50 mL WY-100 反应器中一水软铝石分解铝酸钠溶液的实验在普通干燥箱中进行, 溶液组成为 110~200 g/L Al_2O_3 、分子比(铝酸钠溶液中 Na_2O 和 Al_2O_3 摩尔数之比, 用 α_K 表示, 下同)为 1.30~1.75,

种子比(加入的一水软铝石和铝酸钠溶液中 Al_2O_3 质量之比)恒取 1.0, 晶种环使使用次数为 1~3 次, 分解温度为 100.0~187.5 °C, 种分时间为 3~48 h。分解产物经冷却、过滤、去离子水洗涤至中性后, 用无水乙醇分散并洗涤一次, 随后在 120 °C 下干燥过夜。

1.2 分析方法

铝酸钠原液和种分粗滤液经微孔滤膜过滤、稀释一定倍数后, 迅速用 ICP-OES 分析 Al 浓度, 溶液分解率即 Al_2O_3 析出率 η 按下式计算:

$$\eta = \frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]_0 - [\text{Al}_2\text{O}_3]}{[\text{Al}_2\text{O}_3]_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $[\text{Al}_2\text{O}_3]_0$ 和 $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 分别表示铝酸钠溶液分解前后 Al_2O_3 的质量浓度, 以 g/L 计。

测定粉体的堆密度时, 用 10 mL 量杯分批装入样品, 墩至其体积不再变化时为止, 满刻度后称量并用下式计算^[10]:

$$\rho_{\text{tape}} = \frac{m_2 - m_1}{10} \quad (2)$$

式中 m_1 和 m_2 分别为量杯装满 10 mL 样品前后的质量。

样品的比表面积采用美国 Quantachrome ASIMP 型全自动比表面及孔隙度分析仪测定。

2 结果和讨论

2.1 分解条件的影响

图 1 所示为 100 °C 下分解时间对溶液分解率和分

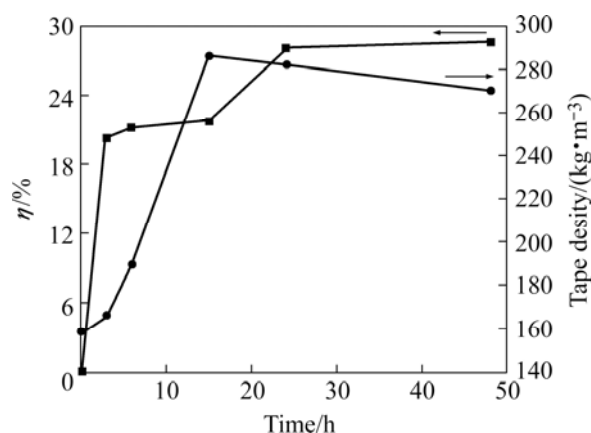


图 1 分解时间对溶液分解率和分解产物堆密度的影响

Fig.1 Effects of precipitation time on decomposition ratio and tape density of precipitants with very light boehmite seed (100 °C, 140 g/L Al_2O_3 and $\alpha_K=1.45$)

解产物堆密度的影响。可见, 0~48 h 内分解率逐渐增加并表现为 3 个阶段, 阶段 1 为 0~3 h, 分解率从 0% 迅速增加到 20.3%; 阶段 2 为 3~24 h, 分解率从 20.3% 缓慢增加到 28.1%; 阶段 3 为 24~48 h, 一水软铝石的析出过程似乎达到了表观平衡, 分解率仅从 28.1% 缓慢增加到 28.5%。在 0~15 h 之间分解产物的堆密度从 158.2 kg/m³ 增加到 286.0 kg/m³, 而且曲线的斜率越来越大; 此后, 随着分解时间进一步增加到 48 h, 产物堆密度缓慢下降到 270.0 kg/m³。

考虑到一水软铝石的析出主要在前 3 h 内, 并且分解 3 h 时产物的堆密度为 166.0 kg/m³, 和晶种的 158.2 kg/m³ 非常接近, 而分解时间过长又会增加能耗并降低效率, 因此, 考察了解析 3 h 时水热温度对溶液分解率和分解产物堆密度的影响(见图 2)。由图可见, 分解温度从 100 °C 增加到 187 °C 后, 分解率由 20.3% 迅速下降为 12.0%。温度增加导致一水软铝石在铝酸钠溶液中的溶解度增加和析出一水软铝石反应的平衡常数迅速下降, 前者使其过饱和度和析出推动力下降, 而后者直接使其析出量减少。随着分解温度从 100 °C 增加到 175 °C, 产物堆密度从 166.0 kg/m³ 增加到 286.5 kg/m³, 而温度升高到 187 °C 后, 产物堆密度下降为 206.1 kg/m³。

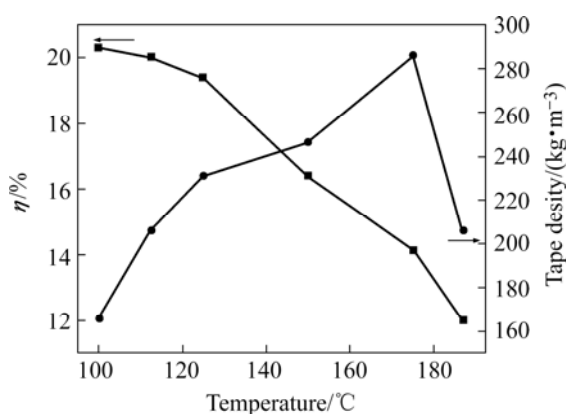


图 2 分解温度对溶液分解率和分解产物堆密度的影响

Fig.2 Effects of precipitation temperature on decomposition ratio and tape density of precipitants with very light boehmite seed (140 g/L Al₂O₃, $\alpha_K=1.45$ and 3 h)

图 3 所示为 187 °C 下分解 3 h 时铝酸钠溶液组成的 Al₂O₃ 浓度和分子比 α_K 对溶液分解率和分解产物堆密度的影响。可见, α_K 一定时随着溶液中的 Al₂O₃ 浓度从 110 g/L 增加到 200 g/L, 分解率逐渐从 21.8% 迅速减少至 2.3%; 而 Al₂O₃ 浓度为 140 g/L 时随着溶液中 α_K 从 1.30 增加到 1.75, 分解率也逐渐从 21.8% 迅速

减少至 0.9%。分解率随着溶液中 Al₂O₃ 浓度或 α_K 的增加而迅速下降可能和溶液的碱性增加有关, 碱性增加使溶液中 Al₂O₃ 的过饱和度下降, 低密度一水软铝石的析出推动力因而下降。

由图 3 还可见, 随着溶液中的 Al₂O₃ 浓度或 α_K 的增加, 分解产物的堆密度均表现为先减少, 后增加, 最后又减少的现象, 但总体上都差别不大, 基本上保持了晶种的低密度特性。

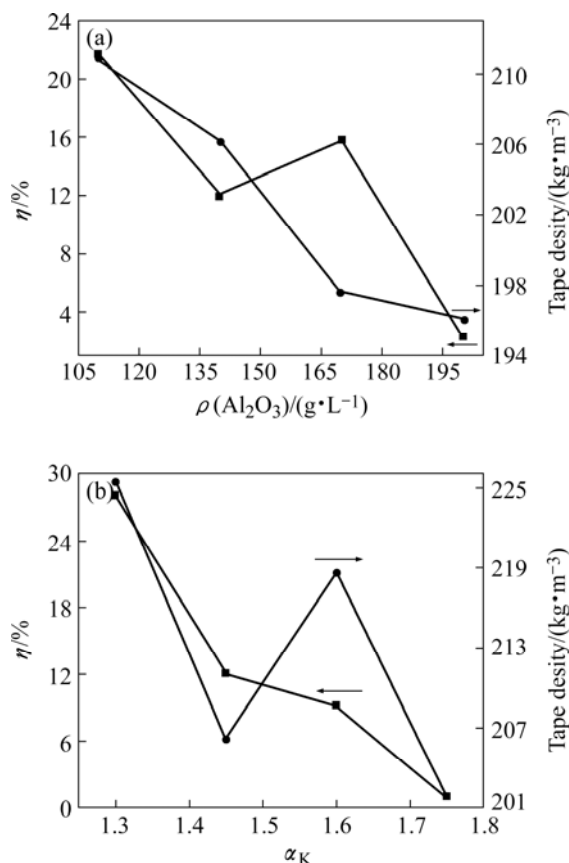


图 3 铝酸钠溶液 Al₂O₃ 浓度(a)和分子比 α_K (b)对溶液分解率和分解产物堆密度的影响

Fig.3 Effects of Al₂O₃ concentration (a) and Na₂O/Al₂O₃ mole ratio α_K (b) on decomposition ratio and tape density of precipitants with very light boehmite seed

2.2 晶种循环使用次数的影响

图 4 所示为 187 °C 下分解 3 h 时晶种循环使用次数对溶液分解率、分解产物堆密度和比表面积的影响。由图可见, 晶种连续 3 次分解铝酸钠溶液对其活性影响不大, 分解率在 11.1%~14.3% 之间变化, 这说明连续多次分解铝酸钠溶液对其活性影响不大。由图 4(a)还可见, 随着晶种循环使用次数的增加, 分解产物的堆密度逐渐增加, 由晶种的 158.2 kg/m³ 增加到循环使用 3 次时的 281.9 kg/m³, 增加幅度先慢后快。

由图 4(b)可知, 晶种分解铝酸钠溶液 1 次后产物的比表面积从分解前的 $81.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $71.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 但晶种循环使用 2 次、甚至 3 次后, 产物的比表面积又相继增加到 $76.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $80.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 接近原始晶种的比表面积, 说明低密度一水软铝石连续分解铝酸钠溶液多次对其分解产物的比表面积影响不大。

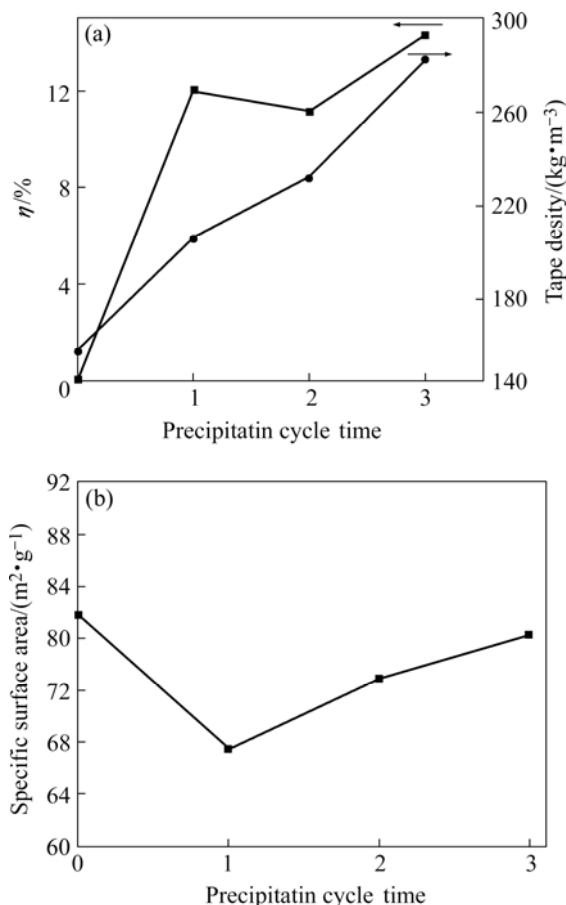


图 4 晶种循环使用次数对溶液分解率、分解产物堆密度及比表面积的影响

Fig.4 Effects of precipitation cycle on decomposition ratio and tape density (a) and specific surface area (b) of precipitants with very light boehmite seed

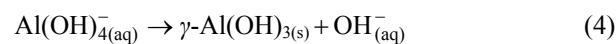
2.3 铝酸钠溶液分解析出低密度一水软铝石的初步分析

铝酸钠溶液分解析出低密度一水软铝石的过程大致表现为 3 个阶段: 快速析出阶段、缓慢析出阶段和类表观析出平衡阶段。随着分解时间的增加, 尤其是分解 3 h 以后, 一水软铝石的析出速度逐渐放慢, 这固然和溶液中 Al_2O_3 的过饱和度下降有关, 但不一定是决定因素。中低浓度铝酸钠溶液中铝酸根离子的主要形态和构型的研究结果可以归纳为: 铝酸钠稀溶液

中铝酸根离子以水化 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 形式存在; 中等浓度铝酸钠溶液中铝酸根离子以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 形式存在^[11-12]。本研究中, 铝酸钠溶液中大量 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子被比表面积较高的一水软铝石晶种表面吸附后, 可能先分解成生长基元, 随后形成聚合物并逐步以一水软铝石的形式析出, 同时释放出 OH^- , 该过程可表示为



温度升高后铝酸钠溶液的分解率下降, 这可能是一水软铝石析出反应的平衡常数随着温度的升高而下降的结果^[13]。从铝酸钠溶液中析出一水软铝石的研究国内外已有报道, 但选用的晶种多为工业三水铝石水热产物, 分解温度一般在 $90 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间^[8,14-15]。相对于以往的研究, 本研究选用的晶种为硫酸铝和尿素水热均相沉淀合成的低密度一水软铝石, 在相对较高的分解温度($100 \sim 187 \text{ }^\circ\text{C}$)下才能得到单相一水软铝石, 这说明晶种的性质对包括分解温度在内的铝酸钠溶液分解条件的选择有较大影响。Apps 等^[13]对铝酸盐溶液分解热力学研究表明, 除反应(1)外, 过饱和铝酸钠溶液在上述温度范围内分解也可以生成三水铝石, 简化反应如下:



研究还表明, 温度较高时, 反应(3)的平衡常数较大, 而反应(4)的平衡常数较小^[13]。不同性质的一水软铝石晶种对分解温度的影响不同可能与其对反应(3)、(4)平衡常数的影响不同有关, 选择高活性晶种有利于从铝酸钠溶液中高效地析出一水软铝石。

此外, 反应(3)还显示, 任何可能导致 OH^- 浓度增加的因素, 如铝酸钠溶液中因 Al_2O_3 浓度或分子比增加而引起的碱性增强, 都会使一水软铝石的分解率下降, 这与铝酸钠溶液 Al_2O_3 浓度和分子比对分解率的影响是一致的。反之, 采用低分子比和低碱浓度的铝酸钠溶液为分解原液, 分解过程中保持苛性碱浓度恒定, 甚至降低其浓度等方法都可能有效抑制 OH^- 浓度, 强化一水软铝石的析出。

一水软铝石分解铝酸钠溶液时, 产物堆密度和比表面的变化趋势可能是不同分解条件下晶核形成、晶体生长、晶体附聚、二次成核、粒子的破裂和磨损以及晶种老化等过程协同作用的结果, 而上述过程又与铝酸钠溶液和晶种的表面性质密切相关, 具体微观机制有待进一步研究。众所周知, 拜耳法三水铝石种分过程通常在 $55 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右的常压下进行, 其复杂性在

于铝酸根的阴离子结构随铝酸钠溶液浓度的变化而变化^[16],而上述低密度一水软铝石水热分解过程的温度在100℃以上,溶液中铝酸根的阴离子结构变化将更加复杂。相比之下,新过程分解产物为含水量较低而附加值较高的一水软铝石,且种子比较低。

3 结论

1) 适当延长水热分解时间,降低分解温度、铝酸钠溶液中 Al_2O_3 浓度或分子比都可以提高溶液的分解率,但分解产物的堆密度表现为不同的变化趋势。延长分解时间或降低分解温度时,分解产物的堆密度表现为先增加后减小;相比之下,改变铝酸钠溶液组成对分解产物的堆密度影响不大。

2) 相对已报道的以工业三水铝石水热产物为晶种,从铝酸钠溶液析出一水软铝石的研究,本研究采用的是硫酸铝和尿素水热均相沉淀法合成的低密度一水软铝石晶种,且分解温度较高,晶种的水热稳定性较好,种子比较低,分解产物的堆密度极低、比表面积较高。推荐工艺条件为:分解温度180℃左右、分解时间3h、种子比1.0、铝酸钠溶液 Al_2O_3 浓度140 g/L 左右和分子比1.30~1.45。

REFERENCES

- [1] Misra C. Industrial Alumina Chemicals[M]. Oxford: Oxford University Press, 1986.
- [2] Musić S, Dragčević D, Popović S. Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminium hydroxide[J]. Materials Letters, 1999, 40(6): 269–274.
- [3] Mishra D, Anand S, Panda R K, et al. Effect of anions during hydrothermal preparation of boehmites[J]. Materials Letters, 2002, 53(3): 135.
- [4] 蔡卫权, 李会泉, 张 懿. Al^{3+} 浓度对水热法合成低密度薄水铝石性质的影响[J]. 功能材料, 2004, 35(6): 779–781.
CAI Wei-quan, LI Hui-quan, ZHANG Yi. The effect of Al^{3+} concentration on the properties of boehmites synthesized by hydrothermal homogeneous precipitation method[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(6): 779–781.
- [5] 蔡卫权, 李会泉, 张 懿. 低密度薄水铝石晶体的水热生长过程[J]. 物理化学学报, 2004, 20(7): 717–721.
CAI Wei-quan, LI Hui-quan, ZHANG Yi. Hydrothermal crystal growth of very light boehmite products[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(7): 717–721.
- [6] 谢雁丽, 吕子剑, 毕诗文, 等. 铝酸钠溶液晶种分解[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 138–142.
- [7] 赵继华, 陈启元. 超声场对种分反应动力学过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 822–826.
ZHAO Ji-hua, CHEN Qi-yuan. Effect of ultrasound on kinetics of aluminium trihydroxide precipitation Bayer process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 822–826.
- [8] Panias D, Paspaliaris I. Boehmite process—a new approach in alumina production[J]. Erzmetall, 2003, 56(2): 75–80.
- [9] 蔡卫权. 从铝酸钠溶液制备拟薄水铝石绿色过程的基础研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2005.
CAI Wei-quan. Basic Research on the Green Process for Preparing Pseudoboehmite from Sodium Aluminate Solutions[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [10] 朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002.
ZHU Hong-fa. Preparation of Catalyst Supports and Their Application Technologies[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2002.
- [11] 李 洁, 陈启元, 尹周澜, 等. 过饱和铝酸钠溶液结构性质与分解机理研究现状[J]. 化学进展, 2003, 15(3): 170–172.
LI Jie, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, et al. Development and prospect in the fundamental research on the decomposition of supersaturated sodium aluminate solution [J]. Progress in Chemistry, 2003, 15(3): 170–172.
- [12] 陈启元. 有色金属基础理论研究—新方法与新进展[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
CHEN Qi-yuan. Fundamental Research on Nonferrous Metallurgy—New Methods and Progress[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [13] Apps J A, Neil J M. ACS Symposium Series volume 416[M]. Oxford: Oxford University Press, 1990.
- [14] Filippou D, Paspaliaris I. From Bayer process liquors to boehmite and, then, to alumina: an alternative route for alumina production[A]. Proceedings of Light Metals[C]. Denver: The Minerals, Metals & Materials Society, 1993: 119–123.
- [15] 李小斌, 潘 军, 刘桂华, 等. 从铝酸钠溶液中析出一水软铝石的实验研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2006, 37(1): 25–30.
LI Xiao-bin, PAN Jun, LIU Gui-hua, et al. Boehmite precipitation from sodium aluminate solution[J]. Journal of Central South University (Science and Technology). 2006, 37(1): 25–30.
- [16] Radnai T, May P M, Hefter G T, et al. Structure of aqueous sodium aluminate solutions: a solution X-ray diffraction study[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(40): 7841–7850.

(编辑 陈爱华)