

试验研究

# 超细氢氧化铝制备工艺条件的研究

许智芳<sup>1</sup>,郝云升<sup>1</sup>,王 科<sup>2</sup>,张之强<sup>2</sup>

(1 山东铝业职业学院,山东 淄博 255051;2 山东铝业公司研究院,山东 淄博 255065)

**摘要:**影响超细氢氧化铝质量的主要因素为铝酸钠溶液苛性比 $\alpha_k$ 、溶液 $Al_2O_3$ 浓度、种子系数、分解温度等,选择4因素5水平的正交试验 $L_{25}(5^4)$ ,根据试验结果确定的用砂磨法种子铝酸钠溶液制备氢氧化铝的最佳分解工艺条件为:铝酸钠溶液 $\alpha_k$ 1.7,溶液 $Al_2O_3$ 浓度120 g/L,种子系数20%,分解温度75℃,可制备粒径1~2  $\mu m$ 的超细氢氧化铝。

**关键词:**超细氢氧化铝;铝酸钠溶液;分解温度;苛性比;吸油率

**中图分类号:**TF803.22;TQ133.1

**文献标识码:**A

**文章编号:**1004-4620(2016)05-0039-04

## 1 前言

超细氢氧化铝是指平均粒径1  $\mu m$ 左右的超细氢氧化铝,具有化学稳定性好、无毒、无味及白度好等优良性能,是电工、电子、地毯、塑料、橡胶等行业中必不可少的环保型阻燃剂。而从铝酸钠溶液中制备超细氢氧化铝的关键,是要掌握决定粒子大小和形貌的主要影响因素及其作用机理,制定合理的分解工艺<sup>[1]</sup>。目前试验表明,超细氢氧化铝的制备技术关键在于晶种的制取和分解条件控制,此试验主要研究同一个活性晶种的分解制备工艺,从分解原液铝酸钠溶液的苛性比( $\alpha_k$ )、 $Al_2O_3$ 浓度、种子系数、分解制度、分解温度、分解时间等影响因素进行研究,使得到的氢氧化铝产品是以结晶长大为主,晶体附聚现象得到抑制,使产品的晶体结构致密,强度较大,表面趋于光滑,产品粒度适中,改善产品的粒径分布及颗粒形貌,降低吸油率,降低 $Na_2O$ 含量,提高使用性能,使主要产品指标满足市场要求,关键指标达到国际先进水平,并形成系列化和高附加值产品。

本研究采用砂磨法种子制备超细氢氧化铝,为确定最佳分解工艺条件,选择正交试验方式。

## 2 试验方法

### 2.1 试验原料与仪器

铝酸钠溶液: $Na_2O_k$  80~160 g/L $\pm$ ,  $Al_2O_3$  80~160 g/L $\pm$ ,  $Na_2O_c$  2 g/L $\pm$ ;砂磨法种子:氢氧化铝微粉车间磨制的 $\alpha-Al(OH)_3$ 种子。

501型超级恒温器,2003-3(JJ-1)型调速搅拌机,HC TP11B 10型天平,101-1A型恒温干燥箱,显微镜。

收稿日期:2016-06-06

作者简介:许智芳,女,1977年生,1995年毕业于山东矿业学院化工工艺专业。现为山东铝业职业学院工程师,从事化学品氧化铝方面的工作。

### 2.2 试验工艺过程

用氢氧化铝与氢氧化钠配制好合适苛性比 $\alpha_k$ 及 $Al_2O_3$ 浓度的铝酸钠溶液,准备好磨制的 $\alpha-Al(OH)_3$ 种子,使整个试验过程使用同一个种子,确保试验数据具有可比性。每次量取1 000 mL铝酸钠溶液在水浴中加热至所需分解温度,按不同的种子系数加入制备好的砂磨法种子,进行恒温分解,试验确定6 h出料,过滤洗涤至pH值8左右,放入烘箱静态烘干,分析试验结果。

### 2.3 正交试验方案

铝酸钠溶液的稳定性是指从过饱和铝酸钠溶液开始析出氢氧化铝所需要的时间。影响铝酸钠溶液稳定性的主要因素如下:1)铝酸钠溶液的分子比,在其他条件相同时,溶液的分子比越低,其对应的过饱和度越大,溶液的稳定性越低。2)铝酸钠溶液的浓度,由 $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ 系平衡图<sup>[1]</sup>可知,当溶液苛性比一定时,中等浓度铝酸钠溶液的过饱和度大于更稀或更浓的溶液,也就是说中等浓度的铝酸钠溶液的稳定性最小。3)溶液所含有的杂质,工业铝酸钠溶液所含有的多数杂质,一般使溶液的稳定性增加<sup>[1]</sup>。

在铝酸钠溶液晶种分解过程中,同时发生以下物理化学作用:次生成核,结晶长大,晶粒附聚,晶粒破裂与磨蚀<sup>[2]</sup>(在工业分解槽中的搅拌强度不会导致显著的颗粒破裂<sup>[3]</sup>)。Al(OH)<sub>3</sub>晶粒成核可分为原生成核和次生成核,它会使最终产品的粒度细化。原生成核又称为一次成核,是指过饱和溶液中的均相成核。次生成核又称为二次成核,它对产品的形貌影响较大<sup>[4]</sup>。二次成核与诱导期密切相关,二次成核与诱导期的长度成正比<sup>[5]</sup>。

影响超细氢氧化铝质量的分解因素中,种子系数对产品的粒度有很大影响,晶种的粒度分布直接影响着最终产品的粒度分布。为了得到粒度均匀和细小的氢氧化铝,必须控制成核和晶体生长速

度。其中温度是决定附聚度大小的首要条件,温度直接影响着反应速度,对晶粒的生成和长大都有影响,温度对晶粒长大速度的影响大于对晶粒生成速度的影响。铝酸钠溶液分解氢氧化铝的质量是各种影响因素综合作用的结果<sup>[6]</sup>。

根据铝酸钠溶液分解氢氧化铝的原理及以往铝酸钠溶液制备超细氢氧化铝分解工艺条件的试验,目前确定影响超细氢氧化铝质量的主要反应因素为铝酸钠溶液苛性比 $\alpha_k$ 、溶液 $Al_2O_3$ 浓度、种子系数、分解温度等,根据各个因素在不同的水平对制备超细氢氧化铝的质量指标的影响程度不同,为寻找最佳的液相反应条件,选择4因素5水平的正交试验 $L_{25}(5^4)$ ,试验的分析指标有分解率、粒度、吸油率、比表面、 $Na_2O$ 含量等。正交试验的因素和水平如表1所示。

表1  $L_{25}(5^4)$ 正交试验的水平因素

水平	溶液 $\alpha_k$	$Al_2O_3$ 浓度/( $g \cdot L^{-1}$ )	种子系数/%	分解温度/ $^{\circ}C$
1	1.3	80	5	30
2	1.4	100	10	45
3	1.5	120	15	60
4	1.7	140	20	75
5	1.8	160	25	90

## 2.4 分析检测方法

X—射线衍射仪检测超细 $Al(OH)_3$ 的相组成;粒度采用粒度仪测定;比表面用气体吸附仪分析;吸油率用蓖麻油测定;其他化学成分采用分析室常规分析方法。

## 3 正交试验结果与分析

按砂磨法超细氢氧化铝的制备工艺条件优化正交试验方案进行试验,试验结果及分析见表2。

表2 正交试验 $L_{25}(5^4)$ 的试验结果及分析

试验号	溶液 $\alpha_k$	$Al_2O_3$ 浓度/( $g \cdot L^{-1}$ )	种子系数/%	分解温度/ $^{\circ}C$	分解率/%	粒度 $D_{50}/\mu m$	吸油率/( $mL \cdot 100^{-1} \cdot g^{-1}$ )	比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$Na_2O$ /%
1	1.5	140	10	30	54.3	0.753	54	10.82	0.521
2	1.5	100	15	45	45.3	0.679	46	6.658	0.321
3	1.5	160	20	60	47.9	1.018	38	5.662	0.254
4	1.5	120	25	75	45.1	1.630	36	4.581	0.176
5	1.5	80	5	90	36.4	3.592	52	19.37	0.086
6	1.3	160	5	30	59.7	3.346	70	8.757	0.457
7	1.3	120	10	45	68.4	0.600	52	7.399	0.373
8	1.3	80	15	60	63.2	1.151	46	5.073	0.216
9	1.3	140	20	75	54.2	1.068	38	6.675	0.218
10	1.3	100	25	90	49.2	1.985	38	3.391	0.142
11	1.4	120	15	30	62.6	0.677	48	9.957	0.408
12	1.4	80	20	45	26.6	0.938	54	7.124	0.248
13	1.4	140	25	60	58.0	1.635	40	6.015	0.224
14	1.4	100	5	75	47.2	2.494	46	3.027	0.135
15	1.4	160	10	90	29.5	2.749	40	4.474	0.129
16	1.8	80	25	30	47.3	0.900	50	7.502	0.358
17	1.8	140	5	45	10.6	1.520	54	6.013	0.252
18	1.8	100	10	60	34.4	1.682	40	5.024	0.133
19	1.8	160	15	75	9.7	1.829	34	5.331	0.236
20	1.8	120	20	90	6.4	2.082	28	3.174	0.139
21	1.7	100	20	30	52.8	0.813	48	8.843	0.388
22	1.7	160	25	45	47.7	1.289	42	7.622	0.286
23	1.7	120	5	60	42.1	1.032	48	4.749	0.167
24	1.7	80	10	75	41.4	2.176	34	3.188	0.151
25	1.7	140	15	90	11.6	2.393	34	2.891	0.117

根据正交试验结果,对制备超细氢氧化铝分解工艺条件,如铝酸钠溶液苛性比 $\alpha_k$ 、 $Al_2O_3$ 浓度、种子系数、分解温度等各个因素的不同水平,对各个质量指标,如分解率、粒度、吸油率、比表面、 $Na_2O$ 含量等的影响规律及极差计算显示的影响程度大小等进行分析。

### 3.1 分解工艺条件对粒度的影响

分解工艺条件对超细氢氧化铝粒度 $D_{50}$ 的影响如图1所示。影响超细氢氧化铝粒度的因素一般包

括一次性粒径大小、一次性粒子团聚程度等,超细氢氧化铝的颗粒团聚程度比粒度大小对最终产品的应用影响更大。一般颗粒团聚程度越小越好。

极差最大的是分解温度影响的粒度 $D_{50}$ ,所以分解温度是影响超细氢氧化铝粒度 $D_{50}$ 的主要因素;极差最小的是溶液苛性比影响的粒度 $D_{50}$ ,所以溶液苛性比 $\alpha_k$ 是影响 $D_{50}$ 的较小因素。单从超细氢氧化铝平均粒度 $D_{50}$ 最接近 $1 \mu m$ 的数值来分析,最佳分解工艺条件是:用砂磨法种子,铝酸钠溶液 $\alpha_k$  1.7,溶

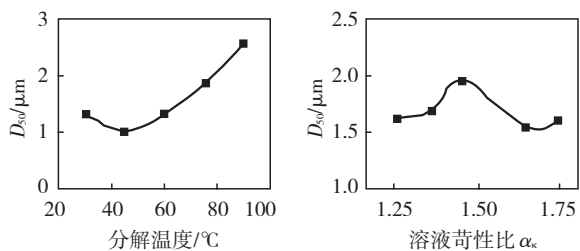


图1 分解工艺条件对氢氧化铝粒度的影响

液 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度 120 g/L, 种子系数 20%, 分解温度 45 °C。

### 3.2 分解工艺条件对吸油率的影响

分解工艺条件对超细氢氧化铝吸油率的影响见图2。影响超细氢氧化铝吸油率的因素主要有粒径大小、粒度分布及颗粒形貌、表面团聚程度等。当粒度大小相同时, 超细氢氧化铝吸油率越低应用状态越好。

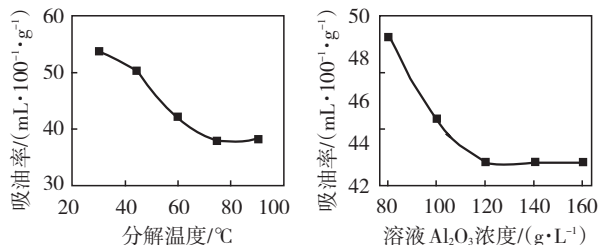


图2 分解工艺条件对氢氧化铝吸油率的影响

极差最大的是分解温度影响的吸油率指标, 所以分解温度是影响超细氢氧化铝吸油率的主要因素; 极差最小的是溶液 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度影响的吸油率, 所以溶液 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度是影响超细氢氧化铝吸油率的较小因素。单从超细氢氧化铝吸油率来分析, 最佳分解工艺条件是: 用砂磨法种子, 铝酸钠溶液 α<sub>k</sub> 1.7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度 120 g/L, 种子系数 20%, 分解温度 75 °C。

### 3.3 分解工艺条件对比表面积的影响

分解工艺条件对超细氢氧化铝比表面积的影响见图3。影响超细氢氧化铝比表面积的因素主要有粒子的粒径大小、颗粒形貌、表面生长状态等。当粒度大小相同时, 超细氢氧化铝比表面积越小显示颗粒球形度、光滑程度越好。

极差最大的是分解温度影响的比表面积, 所以分解温度是影响超细氢氧化铝比表面积的主要因素; 极差最小的是种子系数影响的比表面积, 所以种子系数是影响超细氢氧化铝比表面积的较小因素。单从比表面积来分析, 最佳分解工艺条件是: 用砂磨法种子, 铝酸钠溶液 α<sub>k</sub> 1.8, 溶液 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度 100 g/L, 种子系数 25%, 分解温度 75 °C。

### 3.4 分解工艺条件对 Na<sub>2</sub>O 含量的影响

分解工艺条件对超细氢氧化铝 Na<sub>2</sub>O 含量的影响如图4所示。影响超细氢氧化铝 Na<sub>2</sub>O 含量的因素主要有颗粒的生长组成、团聚程度等。超细氢氧化铝的 Na<sub>2</sub>O 含量越小, 电导率越低, 纯度越高, 性能

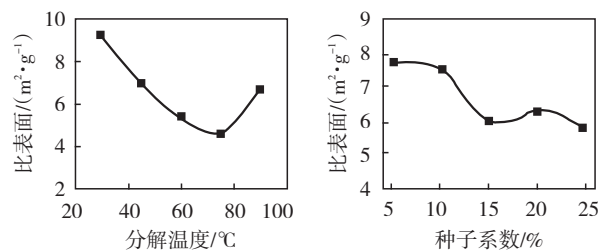
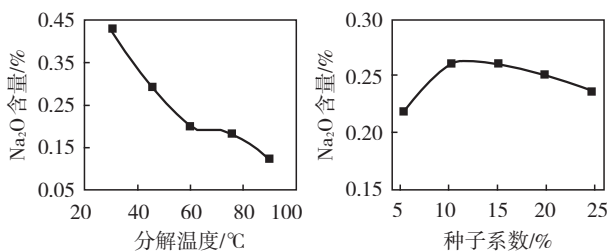


图3 分解工艺条件对氢氧化铝比表面积的影响

越稳定等, 应用效果越好。因为超细氢氧化铝的洗涤终点是 pH 值 8 左右, 可能 Na<sub>2</sub>O 含量相差较小的数值有一定误差。

图4 分解工艺条件对氢氧化铝 Na<sub>2</sub>O 含量的影响

极差最大的是分解温度影响的 Na<sub>2</sub>O 含量, 所以分解温度是影响超细氢氧化铝 Na<sub>2</sub>O 含量的主要因素; 极差最小的是种子系数影响的 Na<sub>2</sub>O 含量, 所以种子系数是影响超细氢氧化铝 Na<sub>2</sub>O 含量的较小因素。单从超细氢氧化铝 Na<sub>2</sub>O 含量来分析, 最佳分解工艺条件是: 用砂磨法种子, 铝酸钠溶液 α<sub>k</sub> 1.7, 溶液 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度 80 g/L, 种子系数 5%, 分解温度 90 °C。

### 3.5 分解工艺条件对分解率的影响

分解工艺条件对超细氢氧化铝分解率的影响如图5所示。影响超细氢氧化铝分解率大小的因素主要有种子的活性、溶液的饱和程度、分解温度、分解时间等, 这直接关系着生产成本的高低, 是衡量工艺条件能否产业化的重要指标, 是与产品的附加值高低有关的关键指标。

极差最大的是铝酸钠溶液 α<sub>k</sub> 影响的分解率, 所以铝酸钠溶液 α<sub>k</sub> 是影响超细氢氧化铝分解率的主要因素; 极差最小的是铝酸钠溶液 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度影响的分解率, 所以铝酸钠溶液 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度是影响超细氢氧化铝分解率的较小因素。单从超细氢氧化铝分解率来分析, 最佳分解工艺条件是: 用砂磨法种子, 铝酸钠溶液 α<sub>k</sub> 1.3, 溶液 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度 100 g/L, 种子系数 25%, 分解温度 30 °C。

### 3.6 最优工艺条件确定

根据制备超细氢氧化铝的 4 因素 5 水平的正交试验 L<sub>25</sub>(5<sup>4</sup>) 结果, 从影响超细氢氧化铝质量的主要因素反应因素, 包括铝酸钠溶液 α<sub>k</sub>、溶液 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度、种子系数、分解温度等方面综合考虑, 根据各个因素在不同的水平对制备超细氢氧化铝的质量指标, 如相组成、粒度、吸油率、比表面积、Na<sub>2</sub>O 含量、分解率等

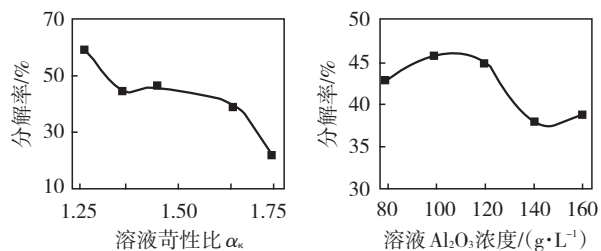


图5 分解工艺条件对氢氧化铝分解率的影响

综合考虑,既要使产品性能好,又要生产成本不要太高,选择的最佳分解工艺条件是:用砂磨法种子,铝酸钠溶液苛性比 $\alpha_{\kappa}$  1.7、溶液 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浓度120 g/L、种子系数20%、分解温度75℃左右时,制备1~2  $\mu\text{m}$ 的超细氢氧化铝。其中,除分解率的主要影响因素是铝酸钠溶液苛性比 $\alpha_{\kappa}$ 外,其他质量指标如粒度、吸油率、比表面积、 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量的主要影响因素都是分解温度。可根据影响产品质量指标的规律,调节分解工艺条件,形成系列化超细氢氧化铝产品。

根据确定的工艺条件进行单因素试验,其中以正交试验确定的最佳工艺条件分解的超细氢氧化铝的质量指标如表3所示。

表3 最佳工艺条件分解的氢氧化铝质量指标

试验号	粒度 $D_{50}/\mu\text{m}$	吸油率/ ( $\text{mL}\cdot 100^{-1}\cdot \text{g}^{-1}$ )	比表面积/ ( $\text{m}^2\cdot \text{g}^{-1}$ )	$\text{Na}_2\text{O}/\%$
1	1.949	33	3.237	0.121
2	1.624	34	3.455	0.127
3	1.758	36	3.247	0.131
4	1.658	36	4.885	0.120
平均值	1.747	35	3.706	0.125

根据同样分解超细氢氧化铝的工艺条件,在实

验室与车间设备条件下,对最终产品的质量指标数据进行对比分析表明,由于车间设备条件的打散分级作用,其超细氢氧化铝粒度 $D_{50}$ 比实验室数值低0.2~0.3  $\mu\text{m}$ ,吸油率低2~4 mL/100 g。由于正交试验的分解时间为6 h,分解率偏低,一般车间设备条件分解超细氢氧化铝的时间为16~24 h。通过延长分解时间,可提高分解率;降低分解终点温度,也能提高分解率。

## 4 结论

通过正交试验选择,铝酸钠溶液制备氢氧化铝的最佳分解工艺条件是,用砂磨法种子,铝酸钠溶液苛性比1.7,溶液 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浓度120 g/L,种子系数20%,分解温度75℃,可制备1~2  $\mu\text{m}$ 的超细氢氧化铝。另外,可根据影响产品质量指标的规律,调节分解工艺条件,形成系列化超细氢氧化铝产品。

### 参考文献:

- [1] 杨惠恩. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1993.
- [2] 谢雁丽, 吕子剑. 铝酸钠溶液晶种分解[M]. 北京:冶金工业出版社, 2003.
- [3] 张蕾. 高白填料氢氧化铝晶体发育及应用性能评价研究[R]. 淄博:山东铝业公司, 2009.
- [4] 丁绪淮, 谈遵. 工业结晶[M]. 北京:化学工业出版社, 1985.
- [5] 叶铁林. 化工结晶过程原理及应用[M]. 北京:北京工业大学出版社, 2006.
- [6] 许智芳. 提高砂磨法微粉使用性能研究[R]. 淄博:山东铝业公司, 2009.

## Study on Preparation Technology of Ultrafine Alumina

XU Zhifang<sup>1</sup>, HAO Yunsheng<sup>1</sup>, WANG Ke<sup>2</sup>, ZHANG Zhiqiang<sup>2</sup>

(1 Shandong Aluminum Vocational College, Zibo 255051, China; 2 Shandong Aluminum Inc Research Institute, Zibo 255065, China)

**Abstract:** Main factors affecting the quality of super-fine aluminum hydroxide are the caustic ratio  $\alpha_{\kappa}$  of sodium aluminate solution, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentration, seed coefficient, decomposition temperature, and so on. Orthogonal experiment  $L_{25}(5^4)$  of 4 factors and 5 levels is chosen. According to the test results, the preparation of aluminum hydroxide by sodium aluminate solution and sand grinding method seeds, the best decomposition process conditions are as follows: the  $\alpha_{\kappa}$  1.7, the predominate  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentration of 120 g/L, seed coefficient of 20%, the decomposition temperature 75℃. The preparation of ultrafine aluminium hydroxide with particle size of 1-2 microns can be made.

**Key words:** ultrafine aluminum hydroxide; sodium aluminate solution; decomposition temperature; caustic ratio; oil absorption rate

## 单位名称和符号常见错误用法

1) 错将 ppm 等当作单位使用。ppm、pphm、ppb 为英文的缩写,并不是计量单位的符号,也不是数学符号。他们所表示的含义为: ppm, parts per million,  $10^{-6}$ ; pphm, parts per hundred million,  $10^{-8}$ ; ppb, parts per billion,  $10^{-9}$ (美、法等)或  $10^{-12}$ (英、德等)。

因此不能当作单位,如 12 ppm 应改为  $12 \times 10^{-6}$ 。“CO 的体积百分含量为 300 ppb”,若这里的 ppb 是美国标准,

应改成“CO 的体积分数为  $3 \times 10^{-7}$ ”。

2) 用%(m/m)或%(V/V)等错误表示。由于百分是纯数字,所以质量百分或体积百分的说法是无意义的,也不能在百分符号上附加其他信息。可选用量的名称质量分数或体积分数等表示。

如硫酸的质量分数,或  $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=5\%$ 。错误用法是硫酸的质量百分数,或  $\text{H}_2\text{SO}_4\%=5\%$ 。(燕明宇)