

高纯超细氧化铝粉体是制造荧光粉、高压钠灯管、集成电路基片、人造宝石、功能陶瓷及生物陶瓷等材料的重要原料^[1]。但目前生产高纯超细氧化铝的原料氢氧化铝价贵且紧俏^[1-2]。我国煤系高岭土(岩)资源丰富,其主要矿物为高岭石(约含 95% 以上),杂质矿物有石英、云母、伊利石等,还含有微量铁钛矿物、有机碳等,可采用酸法提取其中的铝类化合物,并进行深加工制取超细 Al_2O_3 ^[2-4]。与火花放电法、有机醇盐法、铵矾热解法等方法相比, AACH 法制备高纯超细 Al_2O_3 具有成本低,不产生污染气体,没有自溶解现象,而且热分解温度及煅烧温度均较低,故粉体粒径小等优点^[5-8]。因此,以煤系高岭岩为原料,经酸浸—AACH 热解工艺制取超细 Al_2O_3 的应用前景必将极为广阔,其关键在于 Fe_2O_3 、 SiO_2 等杂质的去除。从硫酸铝溶液中除铁的方法主要有重结晶法、沉淀法、有机物萃取法。重结晶法和沉淀法的操作复杂、成本高、且除铁深度不

够,达不到产品要求,而萃取法则是一种行之有效的办法。国内外常采用的萃取剂有:磷酸酯类、胺类、脂肪酸类等^[9]。在铝—铁的萃取分离中,脂肪酸由于溶解损失比较大、除铁效果不太理想而难以达到要求。胺类对铁有较好的萃取效果和选择性,铝损失小。酸性磷酸酯类对铁也有较好的萃取效果,但其选择性较差,铝损失较大。有资料报道,将现有的萃取剂进行组合,其效果比单一萃取剂好^[10]。

本文研究了 N1923 - P_{507} 混合萃取剂萃取除铁、 SiO_2 等杂质的效果, AACH 热解煅烧以及煤系高岭岩制取高纯超细氧化铝的工艺条件。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料采用淮南煤系高岭岩,其化学成分见表 1。

1.2 仪器和试剂

表 1 煤系高岭岩的化学成分/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	S	P_2O_5	MnO	烧失
45.42	37.74	0.57	0.46	0.03	0.06	0.06	0.12	0.01	0.08	<0.01	15.44

N1923(工业级), P_{507} (工业级), 硫酸(AR), 氨水(AR), 碳酸氢铵(AR), 活性炭(CP), 仲辛醇(AR), PEG(AR)。

SX2-4-10 马弗炉, pH S-2 型酸度计, 721 型分光光度计, SH-2 多用调速振荡器, JJ-1 精密定时电动搅拌器, ZK-82B 电热真空干燥箱, SK2-4-12 管式炉。

1.3 实验方法

高岭岩经粉碎、焙烧、 H_2SO_4 酸浸得到硫酸铝粗液, 将其稀释调整至含 Al^{3+} 34g/L、 Fe^{3+} 0.6g/L, pH = 1.9, 用 N1923 - P_{507} 混合萃取剂萃取铁。用氨水中中和至 pH = 3 时用活性炭柱过滤除去 SiO_2 , 继续中和至 pH = 4 得到约 0.2mol/L 硫酸铝铵稀溶液(AA)。碳酸氢铵配成 2mol/L 水溶液(ACH), 将 AA 加入到 ACH 中共沉淀, 老化、分离; 将碳酸铝铵前驱体在 250℃ 热解, 然后升温至 1100℃ 煅烧 1h, 得到高纯超细氧化铝粉体。

1.4 分析及表征方法

水溶液中, 高浓度 Fe^{3+} 采用容量法测定, 低浓度 Fe^{3+} 采用分光光度法测定; Al^{3+} 采用 EDTA 容量法测定; 有机相中 Fe^{3+} 浓度用分光光度法测定。

氧化铝粉体用热分析(TG-DTA)研究其热解特性, 用 X 射线衍射分析(XRD)确定其相组成, 用等离子体发射光谱(ICP)测定纯度, 用透射电镜(TEM)观察形貌。

萃取率 $E(\%) = \frac{\text{有机相中铁的质量}}{\text{两相中铁的总质量}} \times 100\%$ (1)

2 结果与讨论

2.1 粗制硫酸铝溶液萃取除铁

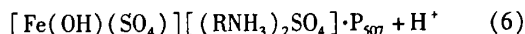
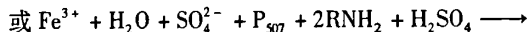
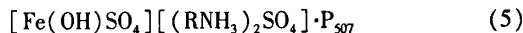
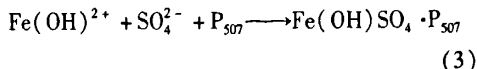
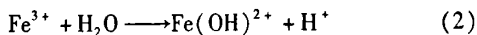
2.1.1 萃取剂体系的选择

实验采用 10% N1923 - 5% P_{507} - 10% 仲辛醇 - 甲苯混合体系作为萃取剂。

根据文献报道, 从硫酸溶液中萃取铁, 伯胺的效果最好, 也正是这个原因, 其反萃取时就较为困难, 必须用 1.5mol/L 以上的硫酸才能将铁从有机相中反萃取下来, 因此酸耗较高, 且废水难于处理^[11]。反萃取的难易与萃取的铁(Ⅲ)物种有关。例如, 以羟基铁离子形式被萃取的铁(Ⅲ)易于反萃^[11]。 P_{507} 萃取溶液中非水解 Fe^{3+} 的能力减弱而萃取 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 能力增强, 故添加磷类 P_{507} 组成混合萃取剂体系可改善反萃性。醇类对伯胺有促萃作用, 这是

因为与之形成氢键的醇羟基中的氧原子有给体作用,从而增强了伯胺的氮原子的给体作用。甲苯等芳烃族溶剂可以提高伯胺的溶剂化能力,减轻其铵盐的聚合程度,是最好的稀释剂。

$\text{RNH}_2 - \text{P}_{507}$ 混合萃取剂在硫酸中对铁具有较好的协同萃取效果,其萃取铁的反应方程式如下:



2.1.2 液相 pH 值对萃铁能力的影响

表 2 P_{507} 的萃铁能力与液相 pH 的关系

料液		萃余水相		有机相	E
pH	$C_{\text{Fe(III)}(a)}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$C_{\text{Fe(III)}(a)}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_{\text{Fe(III)}(o)}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	/%
1.90	0.0447	1.42	0.0176	0.0271	60.6
0.85	0.0438	0.84	0.0315	0.0123	28.1
0.46	0.0431		0.0356	0.0075	17.4

注:有机相/水相=1,接触时间 20min,操作温度 28℃,10% P_{507} - 正辛烷

由图 1 和表 2 可知,介质酸度对 N1923 和 P_{507} 从硫酸介质中萃取铁的效果影响显著,随 pH 值升高,其萃铁能力均增强。但根据 $\text{Fe}(\text{III})$ 水溶液的化学特点,一般情况下,当 $\text{pH} > 3$ 时 $\text{Fe}(\text{III})$ 将发生水解沉淀,因而要求萃余水相的 pH 在 2.5 ~ 3.0。故选择 $\text{pH} = 1.9$ 可以使得 N1923 - P_{507} 混合萃取剂具有较高的萃铁能力。

2.1.3 萃取时间的确定

由表 3 可看出,自由胺与铵盐萃取 $\text{Fe}(\text{III})$ 的平衡时间的差异。胺类在酸性介质中生成铵盐,再按阴离子交换或加成反应历程萃取 $\text{Fe}(\text{III})$ 的络阴离子 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 或中性络合物 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ 。自由胺则按溶剂化历程萃取中性络合物分子,这是伯胺的氢原子作为受体对胺类溶剂化萃取所起的重要作用。 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 参与萃取的反应速率很慢,故铵盐萃取达到平衡所需的时间很长,表 3 中的数据为 50min;而自由胺萃取 $\text{Fe}(\text{III})$ 的平衡时间很短,为 4min。

因此,在稀释后的硫酸铝粗液中可加入氨水中

图 1 和表 2 分别给出了 N1923 和 P_{507} 的萃铁能力与液相 pH 的关系。

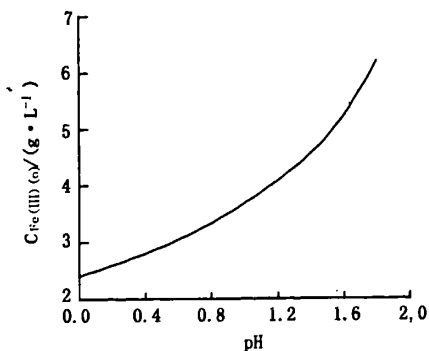


图 1 N1923 的萃铁能力与水相初始 pH 的关系
(10% N1923 - 正辛烷,有机相/水相=1,接触时间 5min,操作温度 28℃, $C_{\text{Fe(III)}(a)} = 0.189 \text{ mol/L}$)

表 3 自由胺与铵盐萃取 $\text{Fe}(\text{III})$ 的 $C_{\text{Fe(III)}(o)} \times 10^4$ 的比较/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

N1923 状态	萃取时间/min					
	2	4	10	40	50	60
铵盐, 0.05mol/L	3.72	4.36	4.80	4.90	5.13	5.13
自由胺, 0.1mol/L	5.62	5.84	5.84			

和其中的残余硫酸至 $\text{pH} = 1.9$,以缩短萃取达到平衡所需的时间,单级接触时间取 5min。稀释虽然降低了 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度,但同时也降低了 Al^{3+} 浓度,这使得铝在萃取过程中的损失减小。

2.1.4 多级逆流萃取

采用 10% N1923 - 5% P_{507} - 10% 仲辛醇 - 甲苯混合萃取剂体系,对料液(含 $\text{Al}^{3+} 34 \text{ g/L}$ 、 $\text{Fe}(\text{III}) 0.6 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 1.9$)进行三级逆流萃取,有机相/水相=1:3,操作温度 28℃,单级接触时间 5min,萃余水相的 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度为 0.005g/L,萃取率 E 为 99.2%;萃余水相的 $\text{Al}(\text{III})$ 浓度为 33.2g/L,损失率为 2.3%。由表 4 中数据可知,三级逆流萃取的萃余水相中 Fe

(Ⅲ)降到了 0.005g/L,可以满足后续工艺要求,而此时铝损失率较小;若再增加萃取级数,则由于水相中的铁已很少,会大大增加铝损失率。

表 4 萃取除铁后萃余水相和
负载有机相的离子浓度

级号	萃余水相		负载有机相
	pH	$C_{Fe(Ⅲ)}/(g \cdot L^{-1})$	$C_{Al(Ⅲ)}/(g \cdot L^{-1})$
1	2.06	0.318	1.48
2	2.18	0.075	0.93
3	2.52	0.005	2.40

2.2 碳酸铝铵(AACH)热解煅烧制取超细氧化铝

关于 AACH 的合成条件国内已有较多文献报道^[7],故参照文献中的滴加方式和反应物浓度,在 55℃制备 AACH,控制 AA 的滴入速度 <20mL/min,反应终点的 pH >9。

2.2.1 前驱物的热解特性

图 2 是前驱物的 TG-DTA 曲线。DTA 曲线在 75~270℃之间的吸热峰是前驱物的热分解,对应应在 TG 曲线上有 62.1% 的失重,该失重率与 AACH 分解形成 Al₂O₃ 的理论失重率 63.3% 非常接近。300℃以后 TG 曲线不再有变化。DTA 曲线上 850~900℃和 1150~1250℃之间有两个放热峰,分别是无定形 Al₂O₃→θ-Al₂O₃ 和 θ-Al₂O₃→α-Al₂O₃ 的晶型转变。

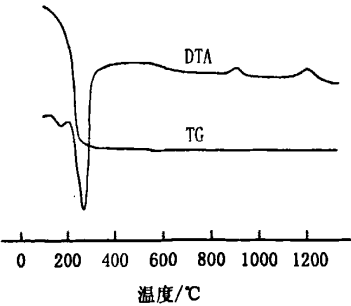


图 2 前驱物的 TG-DTA 曲线

2.2.2 物相组成、颗粒形貌及粒径

图 3 中 RT 是前驱物的 XRD 谱图。由图 3 可以看出,前驱体为 AACH,其纯度很高,无其他杂质;由 Scherrer 公式计算出,其粒径约为 9nm(与图 4TEM 结果相近)。图 3 中其余曲线是前驱物在不同温度煅烧后产物的 XRD 谱图,其中 1100℃煅烧 1h 的产物的衍射峰与 α-Al₂O₃ 的完全一致,且峰形尖锐,说明前驱物在 1100℃煅烧 1h 已完全转变为 α-

Al₂O₃,且晶粒发育完整,无其他过渡相 Al₂O₃。此相变温度较 γ-AlOOH 相应的相变温度低 100℃,故产物的粒径小,约为 70nm(见图 5TEM 照片)。

2.2.3 产品的 ICP 测定结果

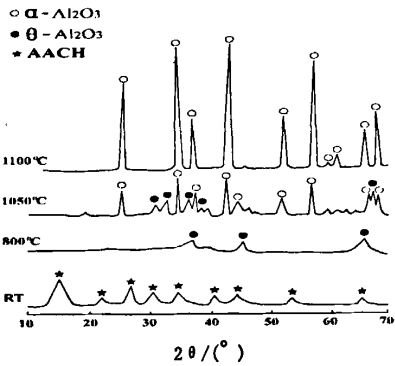


图 3 前驱物及煅烧产物的 XRD 谱图

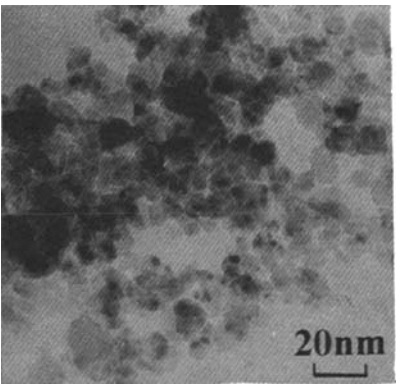


图 4 前驱物 TEM 照片

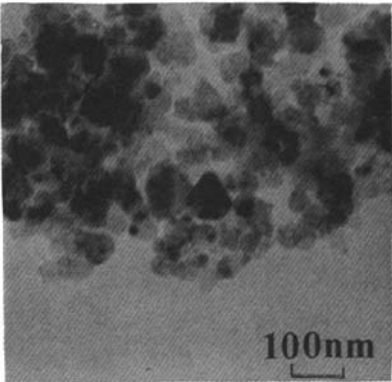


图 5 煅烧产物 TEM 照片

表 5 氧化铝粉中杂质含量/ 10^{-6}

Fe	Si	Ti	K	Na	Mg	Ca	S	Mn	P
20 ~ 30	50	10	26	15	26	22	54	16	13

注：AACH 先驱物在 1100℃ 煅烧 1h

由表 5 数据可知,该工艺制取的氧化铝粉中杂质含量 $<300 \times 10^{-6}$,氧化铝含量 $>99.95\%$ 。

3 结 论

采用萃取除铁、活性炭过滤、AACH 结晶等方法,控制先驱体中的杂质含量,可以从煤系高岭岩制取高纯超细氧化铝,产品粒径约为 70nm、 Al_2O_3 含量 $>99.95\%$ 。其工艺条件为:

- (1) 三级逆流萃取:水相/有机相 = 3,水相初始 pH = 1.9,操作温度 28℃,单级接触时间 5min;
- (2) AACH 制备:55℃,0.2mol/L (AA),2mol/L (ACH),AA 的滴入速度 $<20\text{mL}/\text{min}$,反应终点 pH >9 。
- (3) AACH 在 250℃ 热解,然后升温至 1100℃ 煅烧 1h。

参考文献:

[1] 谢冰,章少华. 纳米氧化铝的制备及应用[J]. 江西化工, 2004(1):21 ~ 25.
[2] 徐长耀,陈博. 煤矸石提铝与溶胶凝胶法合成纳米 $\alpha - Al_2O_3$ 的研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2004,34

(3):487.
[3] 薛茹君,朱克亮. 煤系高岭岩制取氯化铝和水玻璃实验 [J]. 矿物学报,2001,21(2):169 ~ 173.
[4] 田永淑. 煤矸石制取特种氧化铝的试验研究[J]. 中国资源综合利用,2000(12):13 ~ 15.
[5] 申小清,李中军,要红昌,等. 碳酸铝铵热分解制备纳米氧化铝粉体[J]. 无机化学学报,2003,19(6):650 ~ 654.
[6] 杨晔,吴玉程,李勇,等. 碳酸铝铵低温热分解制备 $\alpha - Al_2O_3$ 超细粉末[J]. 过程工程学报,2002,2(4):325 ~ 329.
[7] 李云,吴平程,杨晔,等. 先驱体碳酸铝铵的制备及相变研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2004,27(5):478 ~ 481.
[8] 马珑,沈利亚,李建功. 不同升温方式对碳酸铝铵热分解制备纳米 $\alpha - Al_2O_3$ 粉体的影响[J]. 兰州大学学报(自然科学版),2004,40(1):26 ~ 29.
[9] 黄伦光,庄海兴. 溶剂萃取法从含铁硫酸铝溶液中除铁的工艺研究[J]. 湿法冶金,1998(2):1 ~ 10.
[10] 沈伟,王英,傅洵. 硫酸铝生产过程中的萃取法除铁 [J]. 应用化学,2002,19(5):464 ~ 467.

Experimental Research on the Preparation of
Ultra - fine Alumina from Kaolinite in Coal Measures

XUE Ru-jun^{1,2}, CHEN Xiao-ling¹, WU Yu-cheng²

(1. Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui, China;
2. Hefei University of Technology, Hefei, Anhui, China)

Abstract:The $Al_2(SO_4)_3$ crude solution was obtained from kaolinite in coal - measures by acid leach. Then the processing technologies such as extracting - iron with the mixed extractant N1923 - P₅₀₇, filtering to desilication with activated carbon, co - precipitation to synthesize AACH crystal, and thermal decomposition calcination, etc were carried out to prepare high purity and ultra - fine alumina. The influence of the pH value of the aqueous phase and the extracting time on extracting - iron efficiency was discussed when three - stage counter - flow extraction with the mixed extractant was carried out. Thermal decomposition property was studied by TG - DTA. The phase and the particle size of the precursor and its calcination products were characterized by XRD and TEM. The purity of the ultra - fine alumina was determined by ICP. The analysis results shows that the extraction yield of iron is 99.2%. The purity of AACH satisfies the demand of preparing high purity and ultra - fine alumina, and the product is of a 70nm particle size, 99.95% purity alumina.

Key words: Kaolinite in coal measures; Ultra - fine alumina; Extraction separation of Fe(Ⅲ), AACH