

分解工艺对多品种氢氧化铝性能影响的探讨*

张 文 豪

(中国铝业中州分公司特种氧化铝厂,河南焦作,454174)

摘 要 根据分解工艺对多品种氢氧化铝性能的影响,对单槽碳分氢氧化铝存在的缺陷及原因进行了分析,结果表明连续碳分和种分分解工艺适合生产多品种氢氧化铝,种分产品的粒度分布、强度、晶型结构、加工性能优于碳分产品。

关 键 词 多品种氢氧化铝 碳分法 种分法 填料 产品性能

中图分类号 :TF821.03.22 **文献标识码** :B **文章编号** :1001-0076(2004)06-0039-04

Effect of Precipitation Process of Sodium Aluminate on Performance of Aluminium Hydroxide

ZHANG Wen-hao

(Zhongzhou Branch of China Aluminium Co., Ltd, Jiaozuo, He'nan Province 454174, China)

Abstract :Based on effect of Precipitation process of sodium aluminate on performance of special aluminium hydroxide, the defects of single column carbonation precipitation process and its causes are analyzed in this paper. The comparison tests showed that the continuous carbonation precipitation process and seed crystal growth precipitation process are suitable for producing special aluminium hydroxide, and especially the latter because of the size distribution, strength, crystal structure and processing performance of its products.

Key words :special aluminium hydroxide ;carbonation precipitation process ;seed crystal precipitation process ;filler ;product performance

随着社会的发展,氢氧化铝、氧化铝广泛应用于化学、医药、催化剂及其载体、橡胶、颜料、造纸、耐火材料、绝缘材料、填充材料、陶瓷等各个领域,其中用量最大的领域为填料。中州分公司依靠强化烧结法生产氧化铝工艺,由于具有特有的烧结过程及铝酸钠溶液的深度脱硅工序,所生产的氢氧化铝和氧化铝产品具有白度高、铁含量低的特点,生产非冶金用氢氧化铝具有得天独厚的优势。1998年公司利用单槽碳分分解工艺,对氢氧化铝料浆通过洗涤、烘干及深加工,成功开发生产了干白氢氧化铝产品。1999年利用连续碳分分解工艺生产多品种氢氧化铝,到2003年已经形成了干白系列 H-WF-100、H-WF

-50、H-WF-25、H-WF-15、H-WF-08等近10个品种产品,规模90000 t/a。该系列产品主要用作人造大理石的填料,目前在国内人造石市场上,中州分公司市场份额占70%以上。

从国内外人造石行业对填料的使用性能看,高品质填料级氢氧化铝应具备以下条件:(1)纯度高,除化学成分以外,要求产品的附碱小于0.07%,附水小于0.1%;(2)白度高,最好稳定在94%~95%范围内;(3)疵点少,小于20个/100g;(4)强度高、晶型结构完善;(5)粒度分布均匀合理;(6)加工性能好,粘度、吸油量适中。

国际市场对填料级氢氧化铝要求很高,从强度

* 收稿日期 2004-05-31

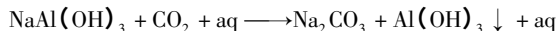
作者简介 张文豪(1960-),男,河南商丘人,高级工程师,硕士,现从事化学品氧化铝及氢氧化铝的研究与开发工作。

方面考虑,比较倾向于使用种分法生产的氢氧化铝。如:日本住友、日本昭和电工株式会社生产的高白氢氧化铝产品是国际知名品牌。为了使我公司同类产品进入国际市场,同时推动我国人造石产品质量的升级,扩大中州分公司填料氢氧化铝市场份额,在试验室利用种分法成功研制高白氢氧化铝的基础上,2002 年开始建设种分高白氢氧化铝生产流程,规模 50000 t/a。2003 年,产品顺利进入国际市场。

1 碳分法生产多品种氢氧化铝工艺

1.1 碳酸化分解的原理

在烧结法生产中,碳酸化分解是氧化铝生产的关键工序之一,通过向精制的铝酸钠溶液中通入酸性气体 CO_2 , CO_2 与铝酸钠溶液中的苛性碱发生中和反应,使溶液中的 α_k 降低,铝酸钠溶液的稳定性降低,从而引起溶液分解。碳酸化分解过程是一个有气、液、固三相反应的复杂过程,氢氧化铝从溶液析出的过程大致可分为:诱导期、晶核成形期、晶体长长期、 SiO_2 析出期等阶段。碳酸化分解的化学反应可描述如下:



在工业生产上由于连续通入 CO_2 气体,使铝酸钠溶液始终保持较大的过饱和度,强迫溶液中的氧化铝不断分解析出,所以碳分过程的分解速度远远快于种分。工业条件下碳酸化分解出来的氢氧化铝基本上是三水铝石型。以往普遍使用单槽碳酸化分解工艺,随着对产品质量和生产效率提高的要求,连续碳酸化分解工艺正逐步被广泛采用。

1.2 中州分公司的单槽碳酸化分解工艺

1999 年以前,中州分公司一直采用单槽碳酸化分解工艺,在单槽通 CO_2 气体间断分解,达到控制的分解率后停气出料,是把诱导期、晶核成形期、晶体长长期这三个过程在一个分解槽中完成,工艺过程中 CO_2 气体的通气速度无法按照氢氧化铝的析出实现精确控制,经常出现欠分和过分解现象。同时由于间断生产,分解后的出料过程需要一段时间,还会发生一些不利反应,不利于得到质量稳定、粒度分布均匀、强度满足要求的氢氧化铝产品。主要分解条件:精液 Al_2O_3 浓度 $> 100 \text{ g/L}$ 、硅量指数 $A/S > 700$ 、分解时间 $2.5 \sim 3.5 \text{ h}$ 、分解温度 $85^\circ\text{C} \pm$ 、分解

率 $> 90\%$ 。

1.3 中州分公司的连续碳酸化分解工艺

中州分公司 1999 年开始采用连续碳酸化分解工艺生产氢氧化铝。现有的碳酸化分解流程采用 6 槽连续分解,首槽主要是完成诱导期和晶核成形期,保证析出足够量的晶核数,2~5 槽完成晶核长大,6 槽用于调整分解率和质量。在生产控制过程中,为了保证产品质量和适当的碳分分解率,能够严格控制各槽的分解率和分解梯度,因此各槽的通气速度和通气量是不一样的。主要分解条件:精液 Al_2O_3 浓度 $> 110 \text{ g/L}$ 、硅量指数 $A/S > 700$ 、分解时间 $3 \sim 4 \text{ h}$ 、分解温度 $85^\circ\text{C} \pm$ 、分解率 $> 91\%$ 。

由于连续碳酸化分解工艺能够实现稳定控制,产品质量得到稳步提高。中州分公司采用连续碳酸化分解工艺生产多品种氢氧化铝以后,迅速扩大了市场占有率。

2 种分法多品种氢氧化铝生产工艺

2.1 种分分解的原理

铝酸钠溶液与氢氧化铝晶体间的界面张力高达 1.25 N/m ,因而在分解过程中氢氧化铝晶核难以自发形成,在加入现成晶种的情况下,促使氢氧化铝结晶析出。种分过程存在极其复杂的物理化学变化,包括:氢氧化铝晶体的长大、氢氧化铝晶种的附聚、次生晶核的形成、氢氧化铝晶粒的破裂和磨损等,种分过程分解速度非常缓慢,分解产物的粒度分布是上述作用的综合结果。因此氢氧化铝产品性能是由分解工艺条件决定的。

2.2 种分法高白氢氧化铝生产

针对市场要求的高白氢氧化铝产品特点,结合中州分公司烧结法工艺技术条件,我们对种分过程的影响因素(晶种类型、分解温度、原液 α_k 、种子比、分解时间等)进行了深入研究,提出低温、高苛性比值、稳定晶种粒度的方法制取高白氢氧化铝,探索出了适合中州分公司烧结法精液种分法生产多品种氢氧化铝的工艺技术条件。主要分解条件:精液 Al_2O_3 浓度 $> 110 \text{ g/L}$ 、硅量指数 $A/S > 700$ 、分解时间 $40 \text{ h} \pm$ 、分解温度 $70^\circ\text{C} \pm$ 、分解率 $> 50\%$ 、种子比 2.0。得到的氢氧化铝产品是以结晶长大为主的产品,晶种附聚现象得到抑制,使产品的晶体结构致密,表面趋于光滑,强度较大,产品粒度适中。

3 三种工艺多品种氢氧化铝产品性能

3.1 不同分解工艺氢氧化铝的化学成分

单槽碳分或连续碳分多品种氢氧化铝是中州公司大流程的产品,由于生产工艺没有本质上的区别,因此产品的化学组成差别很小。种分氢氧化铝是多品种种分流程生产的产品。从表 1 (生产统计平均值)看,三种产品在化学组成上的差别,主要体现在碳分和种分上。不同分解工艺生产的氢氧化铝产品,其中的 Al_2O_3 含量相同;因为工业生产上采取的过滤、烘干工艺基本相同,产品的灼减、附碱、附水基本相同。由于碳分和种分分解机理不同,分解过程条件也有很大差别,因此其中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 的含量差别很大。突出表现在 SiO_2 含量的差别,碳分分解产品的 SiO_2 含量几乎是种分的 8 倍左右,碳分产品 Na_2O 含量也明显高于种分产品,这主要是因为碳分分解率控制在 90% 以上,种分分解率只有 50% 左右。在碳分分解的后期随着溶液中氧化铝和氧化钠

浓度的急剧降低, SiO_2 的平衡浓度也随之降低, SiO_2 会以水合铝硅酸钠的形态有不同程度的析出。因此为了获得 SiO_2 和 Na_2O 含量符合要求的产品,生产上必须根据精液成分(主要是硅量指数)来控制合适的碳分分解率。在人造石市场上,还没有发现化学组成对产品质量的负面影响。根据多品种氢氧化铝在不同行业的应用情况,一些客户对氢氧化铝的纯度提出了更高的要求。

表 1 不同分解工艺多品种氢氧化铝的化学成分(%)

产品品种	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	灼减	附碱	附水
单槽碳分	> 65	0.026	0.009	0.175	34.73	0.003	0.04
连续碳分	> 65	0.023	0.009	0.162	34.74	0.003	0.04
种分产品	> 65	0.003	0.015	≤0.099	34.73	0.003	0.03

3.2 不同分解工艺多品种氢氧化铝的主要物理性能

表 2 不同分解工艺多品种氢氧化铝的主要物理指标(生产统计平均值)

产品品种	粒度组成(目,%)				平均粒径 d_{50} (μm)	白度 (%)	磨损系数 (%)	密度(g/ml)	
	+ 100	- 100 + 200	- 200 + 325	- 325				松装	重装
单槽碳分	1.5	61.6	19.7	17.3	80.2	94.1	20.3	1.04	1.29
连续碳分	13.3	56.0	24.9	7.0	100.5	94.37	17.5	1.05	1.29
种分产品	4.15	40.5	47.75	7.6	79.5	94.4	13.3	1.21	1.42

3.2.1 产品的粒度特性

粒度组成是一项重要指标。从统计数据看出,单槽碳分法生产的氢氧化铝粒度比连续碳分细,+ 100 目明显较少,只有 1.5%,而 - 325 目比较多,达到 17% 以上。这是受单槽碳分的工艺条件限制的,单槽碳分产品容易细化。连续碳分产品与种分产品相比,平均粒径 d_{50} 碳分为 100.5 μm 、种分为 79.5 μm 。筛分粒度分布结果表明:虽然两种氢氧化铝产品 325 目筛下都是 7% 左右,但是在 100 ~ 325 目筛之间的粒度组成差别很大,连续碳分产品 100 目筛上残留达到 13% 以上,种分产品小于 5%。连续碳分产品的粒度主要集中分布在 - 100 + 200 目之间,达到 56% 以上。种分产品的粒度比较均匀,分布在 - 100 + 200 目之间的占 40.5%,分布在 - 200 + 325 目之间的占 47.75%。产品的粒度差别主要取决于其工艺过程,碳分氢氧化铝是中州公司大流程产品,

其粒度组成无法特别控制。种分多品种流程是为开发高白氢氧化铝产品单独建立的,通过合理的控制分解过程,抑制晶种的附聚现象,尽量得到以结晶长大为主的氢氧化铝产品,该工艺生产的氢氧化铝产品粒度均匀适中。

3.2.2 产品的强度特性

三种产品的磨损系数有差别,单槽碳分氢氧化铝的磨损系数最高,种分氢氧化铝的磨损系数最低,连续碳分的磨损系数居中,可见单槽碳分氢氧化铝的强度低于连续碳分产品。种分产品的磨损系数最低,松重装密度也最大,强度最大。造成这种差别的原因主要是生产工艺的不同,由于单槽碳分分解在同一个槽内完成分解全过程,整个分解过程无法精确控制,产品附聚强度差。连续碳分已经能够对分解过程的各槽根据功能进行比较合理的控制,使产品的强度有所提高。碳分产品由于分解速度快、时间

短(2~4 h),强度不如种分产品。

在生产冶金级砂状氧化铝工艺过程中,为了能得到粒度较粗的氧化铝,主要通过控制种分分解工艺过程,首先获得粒度粗的氢氧化铝中间产品。一般采用高于 80℃ 的分解初温, α_k 较低的铝酸钠溶液进行分解,来促进晶体的长大和细颗粒的附聚。而由快速附聚长大得到的产品,其晶体结构不如结晶长大的晶体结构致密,附聚的晶粒间有一定的间隙,晶体表面也不够光滑,导致产品的吸油值较大,不能满足高品质填料级氢氧化铝的要求。我们希望铝酸钠溶液在过饱和度较低的环境中进行种分分解,通过控制附聚,使分解析出的氢氧化铝在晶种表面规则地慢慢长大,生产出晶体结构比较致密、晶体表面较光滑的氢氧化铝产品,来降低产品的吸油值。因此我们是在分解初温较低、分解原液 α_k 较高、分解时间长的工艺条件下来获取高白氢氧化铝产品。

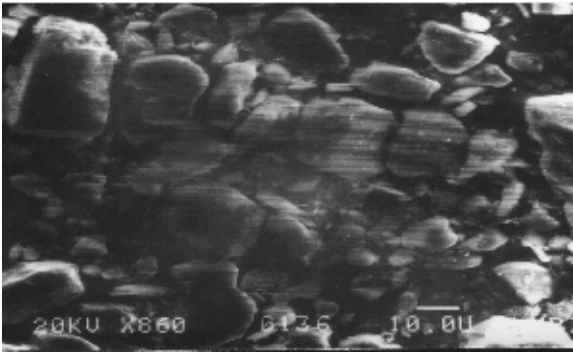


图 1 种分分解氢氧化铝的电镜照片

由电镜照片(见图 1)可以看出,该种分分解工艺生产的多品种氢氧化铝颗粒为块状,表面趋于光滑,结晶致密,明显不同于碳分产品破碎后多为柱状晶体的形貌特征,也比普通种分氢氧化铝晶体结晶致密。同时物理检测结果表明该产品磨损系数低,强度较大,粒度分布较均匀。

3.2.3 产品在人造石行业的应用

单槽碳分法氢氧化铝产品晶体结构比较疏松,附聚强度不够,晶形结构不完善,晶粒间空隙大,在用于人造石产品的填料时,加入树脂后吸油量增大、粘度大,过程中产生的气泡不能很好溢出,最终造成人造石产品的机械性能差,同时树脂耗用量增大,人造石成本增加。

万方数据

连续碳分工艺能够对分解过程进行比较合理的

控制,氢氧化铝产品的晶体结构、强度、粒度分布等指标比单槽碳分有了很大提高,为进一步扩大生产规模打下良好基础,目前是中州公司多品种氢氧化铝中的主导产品,年产量达到 10 万吨。

2003 年成功开发的种分法高白氢氧化铝产品粒度分布稳定、晶型好、强度大,吸油值低、粘度低。在人造大理石合成时树脂耗用量小、常温固化时速度快,是国内高白氢氧化铝研发的新技术产品档次高于碳分氢氧化铝。同日本住友、日本昭和电工株式会社生产的高白氢氧化铝产品指标相当。目前该产品主要销往国际市场,结束了我国不能大批量生产高品质氢氧化铝的历史,填补了国内空白。

表 3 与国外高品质氢氧化铝物理指标对比

产品品种	粘度 (Pa·S)	吸油量 (ml/100g)	疵点 (个/200g)	人造石模块色调		
				L	a	b
中州种分	31.3	25	28	61.21	-0.15	5.50
日本住友	30.5	24.5		60.22	-0.13	5.60

4 结束语

分解工艺对多品种氢氧化铝的性能影响很大。中州分公司采用连续碳分生产的多品种氢氧化铝质量稳定,品质优良,畅销国内,小部分产品出口。研制成功的种分法高白氢氧化铝,属于技术含量高、附加值大、竞争力强的新产品,已经形成一套完整的适合高档人造石产品生产需要的填料氢氧化铝生产工艺,提升了我国高白氢氧化铝产品在国内外的竞争力,增加了中铝公司的经济效益。根据高白氢氧化铝在树脂中充填时粘度低、常温固化时速度的特点,可用作实体面料(人造大理石)的填料;根据高白氢氧化铝阻燃、消烟、改性、无毒的特性,可用作聚氯乙烯、环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚氯乙烯树脂、电器等制品的阻燃剂填料;根据高白氢氧化铝硬度适中、口感好的特点,可用作牙膏的基本原料。

参考文献:

[1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京:冶金工业出版社,1982.
[2] 刘家瑞. 应用连续碳酸化分解提高产品质量[J]. 轻金属,2001,(12).
[3] 刘焦萍. SH-M75 氢氧化铝新产品的开发与生产[J]. 轻金属,2001,(12).