

明矾脱水工艺条件研究

宋粤华, 孙玉芬, 曾忠民, 高世扬
(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 根据硼酸铝晶须合成工艺要求, 研究了以工业一级品明矾作为反应原料的可行性, 确定了明矾筛选、脱水、球磨及筛分工艺条件。

关键词: 晶须; 明矾; 脱水

中图分类号: TQ031.5 文献标识码: A 文章编号: 1008 858X (2000)03 0027 05

硼酸铝晶须以其特有的极微细的单晶结构和近于中性的化学性质, 向人们展示出了它高的弹性率, 良好的机械强度, 耐酸性, 耐化学药品性, 耐碱性, 电绝缘性和中子吸收性能, 具有诱人的应用前景。而工业化的硼酸铝晶须是 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 产品。

Gielisse 和 Foster 发表的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 体系热力学计算相图^[1]为硼酸铝晶须的制备提供了依据。硼酸铝晶须制备所采用的原料是在大气中加热可生成活性 Al_2O_3 的铝化合物及加热可生成 B_2O_3 的硼化合物。铝的化合物主要有 $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{Al}(\text{CO}_3)_3$ 等^[2-3], 但一般都采用高纯化学试剂, 原料价格较高。

自 1994 年起, 中国科学院青海盐湖研究所高世扬院士带领课题组研究人员, 进行了硼酸铝晶须的合成及有关应用研究^[4-6], 创造性地采用工业一级品明矾和硼酸作为硼酸铝晶须合成反应的原料。既大幅度地降低了原料成本, 又为我国储量丰富的明矾石资源开辟了一条新的综合利用途径。

截至 1998 年底, 我国已探明明矾石矿产地 36 处, 累计探明明矾石矿物储量达 $1.67 \times 10^8 \text{ t}$, 其中尤以浙江温州平阳矾矿储量大, 质量优。但近年来国内外的文献对明矾热行为的研究着重于明矾热分解的阶段, 对明矾脱水涉及的较少。本文根据合成硼酸铝晶须的工艺及产品质量要求, 着重研究了明矾焙烧脱水的工艺条件, 由工业一级品明矾直接加热脱水, 得到满足硼酸铝晶须合成要求的无水硫酸铝钾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2]$ 中间产品。

1 原料及设备

明矾原料为产自浙江温州平阳矾矿的工业一级品明矾, 将其过 3mm 石子筛, 取粒度大于 3mm 的明矾晶体作为试验用原料, 其含 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 大于 99%。

收稿日期: 1999 11 22

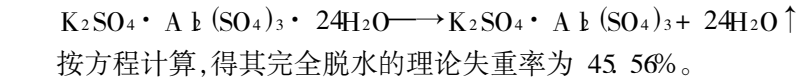
作者简介: 宋粤华 (1962), 女, 高级工程师。

试验用设备主要有:箱式电阻炉 (SX 12 10M),额定功率 12kW ,额定温度 1000℃;球磨机 (陶瓷),容积 3L;标准样品筛。

2 明矾脱水条件试验

2 1 明矾脱水的理论计算

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 为无色透明晶体或白色粉末,相对密度 1.757,熔点 92.5℃,于 92.5℃时脱去 9 H_2O , 200℃脱去所有 H_2O ,不溶于乙醇和丙酮。其脱水反应为固—液—固过程,反应式如下:



2 2 明矾脱水条件试验

称 200g明矾于搪瓷盘中,在箱式电阻炉中分别进行不同温度、不同恒温时间焙烧脱水试验,烧得的无水明矾为白色膨化固体。从失水率可看出 (表 1), 300℃恒温 1.5h和 200℃恒温 2h条件下明矾脱水不完全,达不到理论失重率。因此明矾脱水的温度应控制在 250~ 300℃,最适宜恒温时间为 2h,这样既可使明矾脱水完全,得到符合要求的无水明矾,也可使电耗尽量降低,降低生产成本。

表 明矾脱水条件试验

□ — Condition test of alum dehydration

编号	明矾量 牌敦g	进料炉温 牌敦℃	恒温温度 牌敦℃	恒温时间 牌敦h	脱水明矾量 牌敦g	失水率 (%)
D 1	200	室温	300	4	108.7	45.56
D 2	200	室温	300	2	109.0	45.50
D 3	200	300	300	2	108.3	45.85
D 4	200	300	300	1.5	109.9	45.05
D 5	200	室温	250	2	108.8	45.60
D 6	200	250	250	2	108.4	45.80
D 7	200	室温	200	2	109.8	45.10
D 8	200	200	200	2	109.8	45.10

明矾放入炉中的方式有两种,一种是在室温下将明矾放入高温炉中,逐渐升温达到预定温

度后再恒温一定时间;另一种是直接将明矾放入已升到要求温度的高温炉中恒温脱水。实验得知(表 1),这两种进料方式对明矾脱水的影响效果是相近的。从工业化连续生产的角度考虑,应采用直接将明矾投入已达到恒定脱水温度的高温炉中进行脱水反应的方式,有利于降低能耗,缩短生产周期,减少生产成本。

2 3 明矾脱水的放大试验

按实验室现有设备条件,每次进料明矾量 3~4 kg,共处理明矾 80 kg,反应条件为 300℃ 下恒温 2~3 h,得到无水明矾 44.26 kg,总平均失重率为 44.7%。在此过程中,多数情况下脱水失重率都能达到理论脱水失重率,且产品质量较好。但在个别意外情况下(如突然停电致使升温不连续,电压过低导致升至要求温度所需时间过长等),烧得的无水明矾不膨化,形成一种硬结体,且不易破碎,经球磨得到的 <120 目粒度的无水明矾中间产品收率低,在随后的高温合成硼酸铝晶须反应中,反应活性差,致使与 H_3BO_3 的反应不完全,在得到的硼酸铝晶须粗产品中夹带未反应的 Al_2O_3 细颗粒较多,对最终产品质量将造成不良影响。为究其原因,用普通电炉对明矾加热并观察其现象。加热开始后明矾出现自熔现象,随着加热的继续,明矾自熔量增加,且溶液沸腾鼓泡;继续加热至明矾全部溶解,此时溶液粘度较大,沸腾鼓泡时溶液表面有一层较牢固的膜,且明显可见部分水不溶物杂质浮在这层膜的表面,再继续加热则有固相析出。冷却该溶液,下层析出固相为白色固体,经分析为 $KAl(SO_4)_2$,上层溶液形成不溶于水的胶质,且其韧性好,难以破散,这可能就是异常情况下使得脱水明矾形成硬结体且不易破碎的原因所在。因此在明矾焙烧制 $KAl(SO_4)_2$ 生产过程中,应尽量避免反应中间停电停炉。

从以上实验也可知,明矾的高温脱水反应既是一个物相转化的过程,又有从固态经液态再到固态的物态变化过程。盐溶解在其自身的结晶水中形成电解质溶液,同时致使发泡,造成脱水物的体积膨胀。由于明矾在脱水过程中出现明显的液态区域^[5],物料内部存在温度梯度,液相表面温度较低,在表面形成了粘结性薄膜,并可将杂质富集于其中,起到了除杂净化的作用。

3 脱水明矾的球磨筛分

我们选取的硼酸铝晶须合成方法为外部熔融法即助熔剂法,首先固态 Al_2O_3 与 B_2O_3 反应生成 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$,再在助熔剂中定向生长为晶须。因此要求参加反应的 $KAl(SO_4)_2$ 颗粒足够细,以保证反应能够完全充分。另一方面,由于明矾在焙烧脱水过程中,水不溶物杂质大部分随着液化、起泡而集中在表面形成的粘连性薄膜中,且该薄膜硬度较大,不易磨细。根据这一特点,选取适度的球磨筛分条件,使得到的 $KAl(SO_4)_2$ 中间产品颗粒度及纯度既能满足硼酸铝晶须合成反应的要求,又能保证明矾得到充分利用。

将约 1.6 kg 脱水明矾放入球磨机的陶瓷坛中,据其磨细情况,确定球磨时间为 1 h,再用标准样品筛进行筛分。球磨及筛分结果(表 2)表明,脱水明矾经球磨后,粒度 <120 目的达 80% 以上,粒度为 100~120 目的约为 10%,而粒度 >100 目的在 10% 以下。随着粒度增大,无水明矾中水不溶物含量成倍增加,粒度 <120 目的无水明矾中含 $KAl(SO_4)_2$ 大于 99%,水不溶物含量小于 0.3%。这一结果证明,明矾经焙烧制得无水明矾后,经适度球磨筛分,可以达到除去杂质之目的,从而得到足够纯的无水 $KAl(SO_4)_2$ 原料,可用于合成硼酸铝晶须的反应中。为保证最终硼酸铝产品质量,以粒度 <120 目无水明矾粉作为反应原料。

表 300℃脱水明矾球磨筛分结果														
Result of dehydrated alum at 300℃ after ball grinding and sieving														
脱水明矾量 牌號	球磨时间 分钟	粒度 < 120目				粒度 100-120目				粒度 > 100目				
		牌號	物濃%	物濃%	物濃%	牌號	物濃%	物濃%	物濃%	牌號	物濃%	物濃%	物濃%	物濃%
1640	1	1355	82.6	99.06	0.19	164.5	10.0	98.53	0.15	109.9	6.7	95.09	1.27	
1740	1	1645	94.5	99.32	0.15	65	3.7	97.80	0.14	30.7	1.7	96.88	0.73	
1645	1	1360	92.2	99.65	0.046	171	10.4	97.27	0.19	114.5	7.0	96.68	0.40	
1600	1	1285	80.3	99.32	0.26	160	10.0	97.87	0.10	149	9.3	97.37	0.48	
1640	1	1415	86.3	99.33	0.33	185.3	11.2	97.27	0.33	39.7	2.4	96.44	0.41	

注:表中 物₁为 KA l(SO₄)₂的质量分数,物₂为水不溶物的质量分数。

4 明矾脱水的收率

工业一级品明矾过 3mm 石子筛的筛余量约 5%。扩大试验共处理筛选后的明矾 80kg,得到无水明矾 44.26kg,经球磨筛分得到粒度 < 120目的无水明矾细粉 40.86kg,即 1kg原料明矾可制得粒度 < 120目 KA l(SO₄)₂中间产品约 0.49kg,该过程中 A 收率大于 87%。

5 结 论

经以上实验研究证明,在硼酸铝晶须合成生产工艺中,可以用工业一级品明矾作为铝供给物原料。该原料经筛选后,利用加温脱水过程中其自溶、沸腾鼓泡,并且脱水后在表面形成粘连性薄膜这一特点,经适度球磨筛分后,可得到细度、纯度都能满足晶须合成反应及产品质量要求的无水明矾 [KA l(SO₄)₂]中间产品。明矾脱水最佳工艺条件为 300℃下恒温 2h,球磨 1h后过 120目筛。粒度 < 120目细粉的收率在 87%以上。

参考文献:

[1] Gielisse, Foster[J]. Nature, 1962, 169 (7): 69-70

[2] Siba P. Ray. Preparation and Characterization of Alum inium Borate[J]. J. Am. Cream Soc, 1992, 75 (9): 2650-2609

[3] H. Wada, K. Sakane, T. Kitamura, et al. Syntheses of alum inium borate whiskers in potassium sulphate flux [J]. Journal of Materials Science Letters, 1991, (10): 1076-1077.

[4] 孙玉芬,黄继芬,宋粤华,等.四硼酸十八铝晶须制备实验中的原料和产品分析 [J]. 盐湖研究, 1996, 4 (2): 49-54

[5] 郭玉林、陈若愚,李武,等.明矾等温脱水动力学研究 [J]. 盐湖研究, 1998, 6 (2-3): 66-72

[6] 高世扬,白延峰,夏树屏,等.硼酸铝晶须烧结物中硫酸钾的浸溶研究 [J]. 盐湖研究, 1996, 4 (2): 41-48

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net