

文章编号:1003-7837(2002)01-0026-04

高纯超细氧化铝粉末的制备(I)

——氧化铝粉纯度的控制

刘志强¹, 林衍洲¹, 李小斌²

(1. 广州有色金属研究院稀土冶金研究室, 广东 广州 510651; 2. 中南大学冶金系, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 对制备高纯氧化铝粉末过程中杂质的行为进行了分析, 对采用有机试剂 A 屏蔽 Fe^{3+} 除铁进行了理论分析. 试验证明该屏蔽剂可很好地避免 Fe^{3+} 在中和过程中进入沉淀, 添加 B 可沉淀铅、锌等杂质, 通过洗涤、煅烧能够有效除去钠. 制得的高纯氧化铝杂质含量($w/\%$) Fe 0.0015, Si < 0.0005, Cu 0.0001.

关键词: 高纯氧化铝; 超细粉; 除杂质

中图分类号: TF123.72 **文献标识码:** A

氧化铝是一种化学键很强的离子化合物, 具有较高的熔点(2015℃)、硬度和很高的化学稳定性, 特别是在高温下能保持较高的硬度和强度, 因此 Al_2O_3 被广泛应用于冶金、机械、化工、电子、医学、航空和国防等方面. 由于氧化铝粉末的超微化, 使其表面电子结构和晶体结构都发生了变化, 产生了宏观物体所不具有的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应. 超细粉末与常规颗粒相比具有一系列优异的电、磁、光、力学和化学宏观特性^[1, 2]. 因此近年来世界各地将制备高纯超细氧化铝粉末作为新材料领域研究的主攻方向之一.

1 试验部分

主要原料: 工业氢氧化铝(二级) 其中 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 64\%$, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) < 0.03\%$, $w(\text{SiO}_2) < 0.05\%$, $w(\text{Na}_2\text{O}) < 0.45\%$; 浓硫酸(化学纯); 氨水(分析纯).

主要设备: DF—101 集热式恒温磁力搅拌器; 聚四氟乙烯烧杯; 分液漏斗; 马弗炉等.

测试仪器: ICP—AES 分析仪.

实验操作: 将氢氧化铝溶解于浓硫酸, 加去离子水稀释到一定程度, 采用质量分数为 6% 的氨水中和沉淀, 控制中和速度, 40℃ 下强力搅拌, 在 $\text{pH} = 2$ 时添加少量 B 添加剂, 通过活性碳柱过滤, 往滤液中加入 A 添加剂, 中和至 $\text{pH} = 4.5$ 制得氢氧化铝凝胶; 洗涤氢氧化铝凝胶; 在 1200℃ 下煅烧除去颗粒表面的钠离子, 制得高纯氧化铝粉末.

2 结果与讨论

工业氢氧化铝中的铁主要以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或铁水化石榴石存在. 硫酸铝溶液中的铁主要以硫酸铁形式存在. 在制备高纯度氧化铝时铁的浓度与 pH 的关系不能简单地用溶度积原理推导出来, 应考虑络合物的形成对铁浓度的影响. Fe^{3+} 在水解体系中存在的形态主要以 Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 等形式存在. 根据质量平衡原则方程式为:

$$\alpha(\text{Fe}) = \alpha(\text{Fe}^{3+}) + \alpha(\text{Fe}(\text{OH})^{2+}) + \alpha(\text{Fe}(\text{OH})_2^+) + \alpha(\text{Fe}(\text{OH})_3) + \alpha(\text{Fe}(\text{OH})_4^-) \quad (1)$$

在给定 pH 的条件下, 按(1)式把每个络合物的浓度都求出来, 然后求出铁的总浓度 $\alpha(\text{Fe})$. 当各物质的浓度都求出后, 作出铁的 $\lg C - \text{pH}$ 图(如图 1). 同理, 设铝的总浓度为 $\alpha(\text{Al})$, 则

$$\alpha(\text{Al}) = \alpha(\text{Al}^{3+}) + \alpha(\text{Al}(\text{OH})^{2+}) + \alpha(\text{Al}(\text{OH})_4^-) \quad (2)$$

按(2)式求得的结果作出铝的 $\lg C - \text{pH}$ 图(如图 1).

从图 1 可以看出, 单纯控制 pH 不能高度除铁. 当 $\text{pH} = 3.0$ 左右时, 铝已经开始析出, 此时溶液中的铁的浓度为 $10^{-4.5} \text{ mol/L}$ 左右, 而当铁的浓度为 10^{-5} mol/L 时, 大部分铝已沉淀析出. 所以单纯控制 pH 不能有效除去铁, 已经从试验中得到证明.

采用络合屏蔽的方法, 加入有机试剂 A 与 Fe^{3+} 络合, 防止 Fe^{3+} 在中和沉淀过程中析出, 从而达到铁、铝分离的目的. 因此首先分析 Al^{3+} , Fe^{3+} 在 A 体系中的形态. 试剂 A 与金属离子一般都是形成 1:1 配合物. 根据质量守恒原则可列出方程:

$$\alpha(\text{Fe}) = \alpha(\text{Fe}^{3+}) + \alpha(\text{Fe}(\text{OH})^{2+}) + \alpha(\text{Fe}(\text{OH})_2^+) + \alpha(\text{Fe}(\text{OH})_3) + \alpha(\text{Fe}(\text{OH})_4^-) + \alpha(\text{FeL}) \quad (3)$$

$$\alpha(\text{Al}) = \alpha(\text{Al}^{3+}) + \alpha(\text{Al}(\text{OH})^{2+}) + \alpha(\text{Al}(\text{OH})_4^-) + \alpha(\text{AlL}) \quad (4)$$

$$\alpha(\text{A}) = \alpha(\text{L}) + \alpha(\text{HL}) + \dots + \alpha(\text{H}_n\text{L}) + \alpha(\text{FeL}) + \alpha(\text{AlL}) \quad (5)$$

由式(5)变形得:

$$\alpha(\text{L}) = \frac{\alpha(\text{A})}{1 + \beta_1 \alpha(\text{H}^+) + \dots + \beta_n \alpha(\text{H}^+)^n + K(\text{Fe}) \cdot \alpha(\text{Fe}) + K(\text{Al}) \cdot \alpha(\text{Al})} \quad (6)$$

将(6)式分别代入(3)(4)式, 绘制出在不同 $\alpha(\text{A})$ 的情况下, 铁、铝的 $\lg C - \text{pH}$ 图(如图 2). 从图 2 可以看出: 当添加 0.0003 mol/L 的 A 后, 在 $\text{pH} < 8$ 时, 铁的溶解度大于 10^{-4} mol/L , 即铁几乎不析出, 而在 $\text{pH} < 5$ 时, 几乎不影响铝的沉淀. 所以, 从理论上添加有机试剂 A 可以除去铁. 在操作过程中添加理论值 1.1~1.3 倍的铁量的 A, 这主要是考虑动力学方面的原因.

氢氧化铝中的硅主要以铝硅酸钠、水化石榴石、 Na_2SiO_3 形态存在. 在溶解过程中相当部分 SiO_2 不与酸反应, 以 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 的颗粒存在, 部分以原硅酸形式存在. 因此在 $\text{pH} < 3$ 时, 采用微孔滤膜或活性碳柱过滤对 SiO_2 和原硅酸吸附, 将大部分硅除去, 而保留在溶液中的那部分硅不随 pH 升高而析出.

氢氧化铝中的钠主要以钠硅渣、附着碱、晶间碱、晶格碱等形式存在. 用 H_2SO_4 溶解氢氧化铝时, 钠几乎完全进入溶液形成 Na_2SO_4 . 在沉淀过程中, 只要控制沉淀速度, 加强搅拌, 防止 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 颗粒附聚, 这时包裹钠形成晶间碱, 其余粘附在 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表面的钠在过滤后, 采用热水洗涤可以将钠几乎全部洗净. 通过能谱分析(如图 3 A)发现, 洗涤后的氢氧化铝颗粒表面仍含有钠, 但当氢氧化铝在 1200°C 下煅烧成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后, 钠已经消除. 氧化钠的沸点超过 1700°C , 为什么 1200°C 煅烧后钠已消除, 目前这一机理尚未弄清楚.

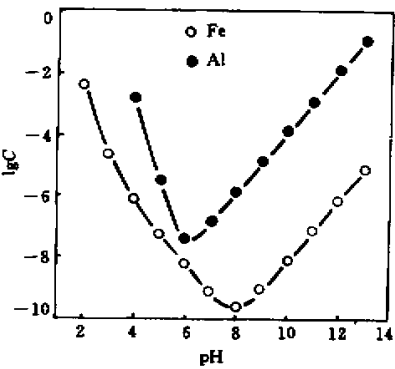


图 1 溶液中的铁、铝的 $\lg C - \text{pH}$ 图

Fig.1 $\lg C - \text{pH}$ diagram of iron and aluminium in solution

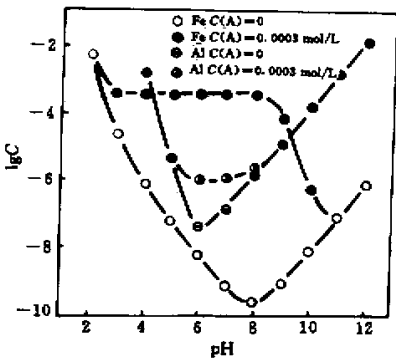


图 2 添加与不添加 A 时铁铝的 $\lg C - \text{pH}$ 图

Fig.2 $\lg C - \text{pH}$ diagram of iron and aluminium with and without adding A

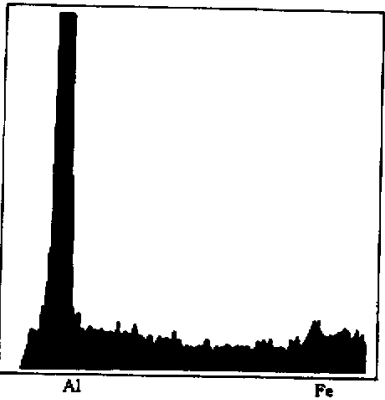


图 3 煅烧前样品的能谱分析图

Fig.3 The EDS graph of samples before calination

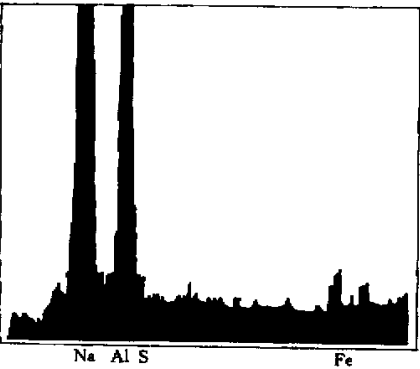


图 4 煅烧后样品的能谱分析图

Fig.4 The EDS graph of samples after calination

Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子在硫酸铝溶液中以 MeSO_4 形式存在. 这些杂质离子与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共沉淀影响产品的质量. 单纯控制 pH 条件, 重金属离子不会析出, 但由于 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 颗粒的产生, 往往会成为杂质析出的晶核, 诱导杂质析出. 因此在 $\text{pH} = 2$ 左右时添加物质 B, 可使重金属离子与 B 形成沉淀提前析出.

在中和沉淀析出 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的过程中, 主要杂质 Na、Fe 仍留在母液中, 重金属离子与 B 反应形成沉淀, 在 $\text{pH} = 2$ 时过滤分离, 其中将滤液调至 $\text{pH} = 5$, 而将沉淀物煅烧制得氧化铝, 最终产品杂质分析见表 1.

表 1 氧化铝粉末中杂质成分

工艺	杂质元素		
	Fe	Si	Cu
除杂前	0.1207		
除杂后	0.0015	<0.0005	0.0001

3 结 论

(1) 采用传统的方法控制 pH 不能有效地使铁、铝高度分离 , 制得高纯氧化铝。

(2) 根据理论分析 , 添加试剂 A 络合屏蔽 Fe^{3+} 是可行的 , 可使铁的溶解度增加 , 而对铝离子影响不大 , 不会造成铝的损失。在 $\text{pH} \approx 2$ 时添加 B 试剂可使 Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} 等形成沉淀析出。

(3) 通过洗涤和控制沉淀速度能有效地除去大部分钠。高温煅烧也能除去部分钠。

(4) 经过上述工艺 , 可制备得高纯氧化铝 , 其杂质含量($w/\%$) : Fe 0.0015 , $\text{Si} < 0.0005$, Cu 0.0001。

参考文献 :

- [1] Shuzo Kato. Method for manufacture of sintered Al_2O_3 from Ammonium Carbonate hydroxid[P]. US pat , 4053579 , 1977 - 10 - 17.
[2] 坂野久夫. 最新精密陶瓷 [M]. 厉仁玉译. 上海 : 同济大学出版社 , 1990. 57 - 60.

Preparation of high purity ultrafine aluminum oxide(I) —controlling the purity of aluminum oxide powder

LIU Zhi-qiang¹ , LIN Yan-Zhou¹ , LI Xiao-bin²

(1. Research Department of RE Metallurgy , Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals , Guangzhou 510651 , China ; 2. Department of Non-ferrous Metallurgy , Central South University , Changsha 410083 , China)

Abstract : The behavior of impurity was analyzed in the process of preparation of high purity , ultrafine aluminum oxide. Complexing Fe^{3+} with organic agent A to remove Fe was analyzed theoretically. The experiment indicates that the agent A can avoid Fe^{3+} into the precipitates , the agent B can make the impurity of Pb , Zn , etc. precipitate , and sodium is removed by washing and calination. The produced high-purity aluminum oxide contains Fe 0.0015% , $\text{Si} < 0.0005\%$ and Cu 0.0001% .

Key words : high purity aluminum oxide ; ultrafine powder ; removal of impurity