

文章编号: 1003-7837(2003)02-0110-04

荧光级高纯氧化铝的制备和应用

周绍辉, 林衍洲, 倪海勇

(广州有色金属研究院稀土冶金研究室, 广东 广州 510651)

摘 要: 以工业低铁级硫酸铝、工业硫酸铵为原料, 先制备出高纯的硫酸铝铵, 再用碳酸氢铵将它转化成碳酸铝铵, 经高温煅烧后可制得纯度高, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 99.99\%$, 分散性好的氧化铝粉体($D_{50} 0.5 \mu\text{m}$)。以该氧化铝为原料, 制备的灯用稀土三基色荧光粉, 其发光亮度和粉体性能均达到或超过了三基色粉的国家标准。

关键词: 氧化铝; 制备; 应用; 发光粉

中图分类号: TF123.12 **文献标识码:** A

目前, 国内灯用稀土荧光粉绝大多数属稀土铝酸盐体系, 荧光级高纯氧化铝是稀土铝酸盐系荧光粉中蓝粉、绿粉的主要原料, 占配方的80%以上。2002年国内荧光粉的年产量达1万t左右, 对荧光级氧化铝的需求量高达5000t。而我国对荧光粉的需求量每年以5.6%的速度增长, 国内生产的高纯氧化铝远远不能满足市场的需求。

目前, 国内生产荧光级高纯氧化铝的方法主要有3种。(1)硫酸铝铵热分解法^[1]; 该法虽然工艺简单, 但有很大的缺点。硫酸铝铵热分解产生大量的 SO_2 气体, 不但腐蚀设备, 而且污染环境。(2)有机醇铝法^[2]; 虽然用该法可以制备纯度很高的氧化铝, 但生产成本太高。(3)碳酸铝铵热解法^[3]。

本文介绍的制备方法是以前述工业硫酸铝、硫酸铵为原料, 先制备出高纯的硫酸铝铵, 再用农用碳酸氢铵把硫酸铝铵转化成碳酸铝铵, 最后煅烧制得氧化铝产品。这种方法的原料价廉易得, 生产成本低, 没有环境污染, 制备的氧化铝纯度高、粉体分散性好, 是目前制备荧光级高纯氧化铝最有前途的方法之一。

1 荧光级高纯氧化铝的制备

1.1 原 料

低铁工业级硫酸铝, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 15.8\%$, $w(\text{Fe}) < 0.005\%$; 硫酸铵(工业级); 碳酸氢铵(农用级); 其它试剂均为分析纯。

1.2 高纯硫酸铝铵的制备

将低铁工业级硫酸铝1000g溶解于1400mL去离子水中, 加热煮沸, 然后加入220g硫

收稿日期: 2003-03-17

作者简介: 周绍辉(1971-), 女, 重庆市人, 工程师, 学士。

酸铵固体和少量双氧水溶解,趁热过滤,浓缩,冷却结晶,抽滤得无色透明晶体,将所得晶体重结晶一次,即得高纯硫酸铝铵。

要制备高纯的硫酸铝铵,原料的选择和精制是关键。工业硫酸铝、硫酸铵中杂质含量较高,其杂质大体分为重金属(以 Pb 计)、碱金属(以 K,Na 计)、以及大量的 Mg,Fe,Si 等。在这些杂质中最难分离,且分离周期最长的是铁离子。为了缩短分离周期,选择工业低铁级硫酸铝为原料,且工业硫酸铵先预处理,这样一步合成的硫酸铝铵中铁的质量分数可以降到 0.001%,经一次重结晶后,其铁的质量分数可以降到 0.0001%以下。在硫酸铝铵的结晶和重结晶过程中,溶液中硫酸铝铵的相对密度对产品的纯度和收率也有较大的影响。通过试验,选择硫酸铝铵的相对密度约为 1.4,此条件下产品的纯度最高,收率为 85%,其杂质含量列于表 1。

表 1 硫酸铝铵的杂质含量
Table 1 Impurity contents of ammonium aluminium sulfate

	杂质						
	K	Na	Ca	Fe	Si	As	Pb
含量 w/%	<0.002	<0.005	<0.001	<0.0001	<0.002	<0.00005	<0.0001

1.3 碳酸铝铵和氧化铝的制备

将农用级碳酸氢铵溶解,过滤,配制成一定浓度的溶液待用。将自制的高纯硫酸铝铵配成一定浓度的溶液,分别用两种滴入方式制取碳酸铝铵,即将硫酸铝铵溶液滴入碳酸氢铵溶液中(顺滴法)和将碳酸氢铵溶液滴入硫酸铝铵的溶液中(反滴法)。分别将两种方法得到的沉淀物洗涤、干燥,在 1300℃煅烧制得高纯氧化铝产品,其杂质含量列于表 2。

表 2 氧化铝的杂质含量
Table 2 Impurity contents of alumina

	杂质含量 w/%						D ₅₀
	K	Na	Ca	Fe	Si	Pb	
顺滴法	<0.001	0.0020	<0.001	0.0005	0.0015	<0.0001	0.5 μm
反滴法	<0.001	0.0015	<0.001	0.0003	0.0012	<0.0001	2.5 μm

由表 2 可见,反滴法和顺滴法得到的氧化铝纯度差不多,即加料方式对氧化铝纯度的影响不大,但对 Al₂O₃ 粉粒度的影响较大。用顺滴法得到的沉淀物经煅烧后,粉末疏松;用反滴法得到的沉淀物经煅烧后,粉末较硬,且很难破碎。这是因为顺滴法的溶液中有足够的 HCO₃⁻,可生成 NH₄AlO(OH)HCO₃ 沉淀,此沉淀物为复杂的大分子晶体颗粒,经高温逐渐热分解,得到活性较强的疏松粉体。反滴法因滴入的碳酸氢铵有限,一时不足以产生所需要的 HCO₃⁻,而且 HCO₃⁻ 较易发生水解,从而生成 AlO(OH)沉淀;此沉淀物为简单非晶态水合物,较难过滤,高温脱水后,颗粒直接接触长大,并转变成 α-Al₂O₃ 晶体,易于形成较大的网链状团聚,形成较硬的粉体。因此,选用顺滴法来制备荧光级高纯氧化铝。

1.4 氧化铝的制备工艺

经过试验,确定的氧化铝制备工艺如图 1 所示。按此工艺所生产的氧化铝纯度高(大于

99.99%),分散性好, D_{50} 为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$.

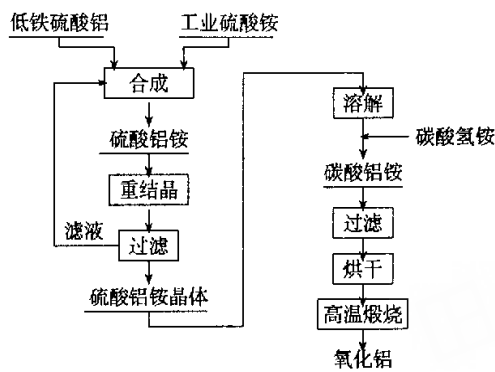


图1 氧化铝的制备工艺流程

Fig. 1 Process flowsheet for preparation of alumina

2 氧化铝在荧光粉中的应用

氧化铝是生产铝酸盐系稀土三基色荧光粉的蓝粉、绿粉的主要原料,因此氧化铝的纯度、粒度及粒度分布对荧光粉的质量有直接的影响.以国家标准粉作参照,用PR-302荧光粉相对亮度仪测定荧光粉的相对亮度.用JL-1166型激光粒度分布测试仪测定粉体的平均粒径.所制备的荧光粉的性能如表3所列.

表3 荧光粉的性能

Table 3 Properties of phosphors

	自制蓝粉	标准蓝粉	自制绿粉	标准绿粉
相对亮度/%	101	100	104	100
平均粒径/ μm	6.5	8.35	7.69	9.49
颜色及状况	白,疏松	白,疏松	白,疏松	白,疏松

从表3可以看出,自制荧光粉的外观和国家标准粉一样,但粒径小于标准粉,相对亮度大于国家标准粉.因此,我们研制的氧化铝完全可以用于荧光粉的生产.

3 结 论

用低铁硫酸铝制备高纯硫酸铝铵,将硫酸铝铵转化成碳酸铝铵,经煅烧可制备出高纯氧化铝,其纯度达99.99%以上,粉末粒度均匀,分散良好.试验证明,用该工艺制备的氧化铝可以用于荧光粉的生产,完全达到了荧光级氧化铝的要求.本工艺流程合理,原料易得,生产成本低,操作容易,没有环境污染,适合工业化生产.

参考文献:

- [1] 谢玉群. 超细氧化铝粉体的研制[J]. 杭州大学学报(自然科学版), 1998, 25(3): 67.
- [2] 陈肖虎, 程立. 超微细高纯氧化铝及其水合物的制备[J]. 贵州工学院学报, 1995, 24(4): 33.
- [3] 何朝辉, 张景香. 高纯超细 α - Al_2O_3 粉体的研制[J]. 中南矿冶学院学报, 1993, 24(5): 632.

Preparation and application of phosphor grade alumina with high purity

ZHOU Shao-hui, LIN Yan-zhou, NI Hai-yong

(Research Department of RE Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals,
Guangzhou 510651, China)

Abstract: At first, high purity ammonium aluminium sulfate is prepared by using industrial aluminium sulfate with low iron and the industrial ammonium sulfate. Then it is conversed to ammonium aluminium carbonate by using ammonium hydrogen carbonate. After ammonium aluminium carbonate is calcinated at high temperature, an alumina powder with the high purity (>99.99%) and the good dispersion (D_{50} 0.5 μm) can be finally prepared. The glow intensity and property of the rare earth trichromatic phosphors which are prepared by using the alumina can all come up to or surpass the national standard for trichromatic phosphors.

Key words: alumina; preparation; application; phosphors