

超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度控制研究

钱程, 郝世雄, 刘兴勇, 罗霜, 兰雅婧

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:采用铝酸钠种子分解法制备超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。用 X 射线衍射仪(XRD)表征了样品的晶相组成,用扫描电子显微镜(SEM)观察了样品的形貌,用激光粒度分析仪测定样品的粒度分布。研究了 NaOH 浓度、NaOH/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比、分解温度、分解时间、晶种率和搅拌速率等因素对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度的影响。结果表明:NaOH 浓度越高,分解温度越低,NaOH/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比越小,得到的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒的粒度越小。试验条件为:NaOH 浓度 180 g/L,NaOH/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比 1.15,分解温度 40 °C,分解时间 26 h,晶种率 8%,搅拌速率 200 rpm 时,氢氧化铝颗粒的平均粒度为 2.89 μm 。

关键词:超细氢氧化铝;铝酸钠;粒度

中图分类号:TQ330.38

文献标志码:A

引言

阻燃剂是合成高分子材料加工的重要助剂之一,其功能是使高分子材料具有难燃性、自熄性和消烟性^[1-3]。无机阻燃剂在高分子材料中除了有阻燃效果外,还有抑制发烟以及氯化氢生成的作用,因而在近年来得到广泛应用^[4]。超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为一种无机阻燃剂,已被广泛应用于电子、化工、塑料和橡胶等行业中^[1,4]。目前,超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 微粉的生产有机械法和化学法两大类^[2]。化学法有 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 溶液种子分解法、金属醇盐法、微乳液法、溶胶-凝胶法、超重力法等,其中 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 溶液种子分解法应用于工业生产^[1]。随着新兴材料工业的发展以及人类对环保要求的提高,超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 微粉需求量越来越大,同时对产品的质量和使用性能也提出了更为严格的要求^[5]。目前,国内主要采用二段种分法制备超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$,流程复杂,且产品存在

粒度分布宽,颗粒大等问题^[6]。因此,研究 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 分解过程中超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度控制技术对我国超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的生产具有重要意义。

$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 溶液晶种分解过程中,存在晶体附聚和晶体成核现象^[7],它们对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度调控起主要作用。附聚使产品粒度增大,成核使产品细化。这两种现象同时存在于 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 溶液晶种分解过程中,只不过在特定条件下,其中一种现象占主导地位而已。已有研究表明晶体附聚和晶体成核与反应条件密切相关^[8]。因此,可以通过控制反应条件来控制颗粒的粒径。

1 材料与方法

1.1 实验原料及试剂

工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (纯度 99.6%,汉鲁环保技术有限公司);NaOH(分析纯,重庆川东化工有限公司)。

1.2 主要设备和仪器

收稿日期:2013-10-09

基金项目:973 国家重点基础研究发展计划(2011CB201202);自贡市科技局重点项目(2012H08);四川理工学院国家级大学生创新创业训练计划项目(201210622007)

作者简介:钱程(1989-),男,四川射洪人,硕士生,主要从事纳米粉体制备方面的研究,(E-mail) 986579032@qq.com

DK98-II A 型恒温水浴锅(天津泰斯特仪器有限公司), JHS-1 型电子搅拌器(杭州仪表电机有限公司), SHZ-D(III)型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司), WGZ 型电热鼓风干燥箱(上海科恒实业发展有限公司), MP5002 型电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司), X 射线衍射分析仪(D2 PHASER, 德国), 扫描电子显微镜(VEGA 3 SBU, 德国), BT-9300Z 型激光粒度分析仪(丹东市百特仪器有限公司)。

1.3 实验方法

称取一定量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 NaOH 于 500 mL 三口烧瓶中, 加入少量蒸馏水, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 在一定的搅拌速率下反应成透明的液状, 然后冷却。待三口烧瓶中的 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 溶液冷却至预定的分解温度时, 按试验设定的 NaOH 浓度, 加入一定量的已预热至分解温度的蒸馏水, 恒温搅拌、分解。分解 1 h 后添加一定量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 原料作为晶种, 继续搅拌、分解一定时间后将产物抽滤、洗涤, 然后将所得滤饼置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 24 h 后得到超细 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。采用激光粒度分析仪对氢氧化铝颗粒的粒度进行测定; 采用 X 射线衍射分析仪对氢氧化铝的晶相进行分析; 采用扫描电子显微镜对氢氧化铝的形貌进行表征。典型的制备条件如下: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的质量为 15.6 g, NaOH 的质量为 9.6 g, 即 $\text{NaOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比 1.2:1, 加水量 80 mL, 加入晶种 1.56 g, 即种子率 10%, 分解时间 10 h, NaOH 浓度 120 g/L, 分解温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速度 400 rpm。

2 结果与讨论

2.1 NaOH 浓度对粒度的影响

在 NaOH 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比为 1.2, 分解温度为 $45\text{ }^\circ\text{C}$, 分解时间 10 h, 种子率 10%, 搅拌速度 400 rpm 条件下, 浓度范围为 100 ~ 240 g/L, 研究 NaOH 浓度对粒径的影响(图 1)。

从图 1 可知, 随着 NaOH 浓度增加, 粒度逐渐减小, 当 NaOH 浓度大于 180 g/L 时, 粒度减小趋势变缓。这是由于高浓度的 NaOH 下, 溶液过饱和度低^[9], 晶体附聚的推动力小, 晶体附聚作用弱, 有利于颗粒的细化。但是碱浓度过高降低了 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 溶液的分解率。因此, NaOH 浓度控制为 180 g/L。

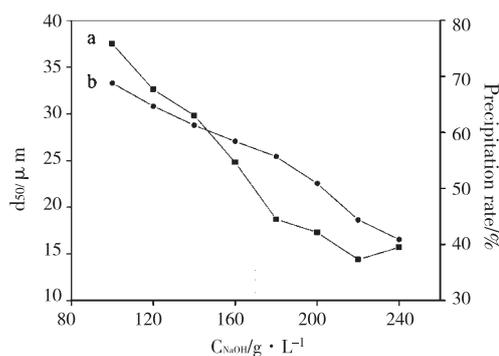


图 1 NaOH 浓度对粒度(a)和分解率(b)的影响

2.2 $\text{NaOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比对粒度的影响

为研究 $\text{NaOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比对粒径的影响, 采用的试验条件为: $\text{NaOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比为 1.1 ~ 1.35, NaOH 浓度 180 g/L, 分解温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$, 分解时间 10 h, 种子率 10%, 搅拌速度 400 rpm(图 2)。

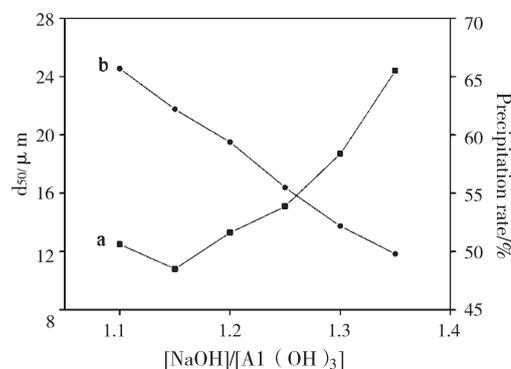


图 2 $\text{NaOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比对粒度(a)和分解率(b)的影响

从图 2 可知, 在较低 $\text{NaOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比(1.1 ~ 1.35)范围内随着摩尔比的增加, 粒度也逐渐增大。这是由于在低摩尔比下, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 溶液分解过快, 出现了明显的二次成核^[9]现象, 导致了晶体颗粒的细化, 平均粒度减小。此外, 低摩尔比下, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 分解率较高, 因此, 控制 $\text{NaOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比为 1.15。

2.3 分解温度对粒度的影响

为了研究分解温度对产物颗粒大小的影响。采用的反应条件为: NaOH 浓度 180 g/L, $\text{NaOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比为 1.15, 分解时间 10 h, 种子率 10%, 搅拌速度 400 rpm(图 3)。

如图 3 所示, 温度越低, 颗粒的粒度越小。较低温度下, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 溶液有更高的黏度^[11], 分子扩散阻力大, 导致附聚作用减弱, 并且低温下 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 溶液分解

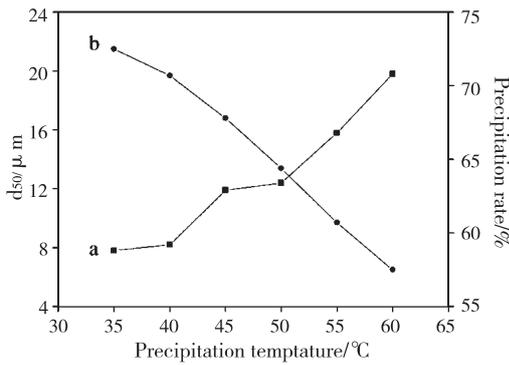


图 3 分解温度对粒度 (a) 和分解率 (b) 的影响

较快,二次成核频率增加,进一步增强了颗粒细化效果^[9]。但是,温度过低,滤饼中未反应掉的反应物不易洗出,影响产品纯度,因此,分解温度为 40 °C 较好。

2.4 分解时间对粒度的影响

为探究时间对粒度的影响,采用的试验条件控制为:分解时间 6 ~ 34 h, NaOH 浓度 180 g/L, NaOH/Al(OH)₃ 摩尔比为 1.15,分解温度 40 °C,种子率 10%,搅拌速度 400 rpm(图 4)。

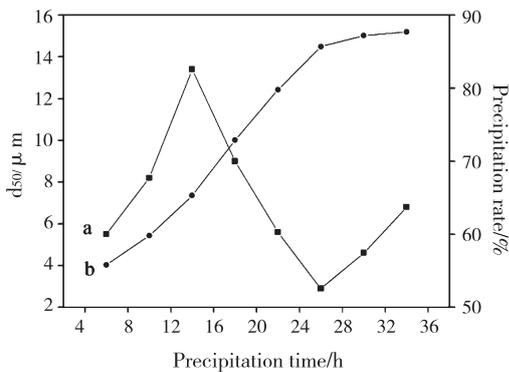


图 4 分解时间对粒度 (a) 和分解率 (b) 的影响

图 4 表明,Al(OH)₃ 颗粒粒度随时间呈现周期性变化。8 ~ 14 h,附聚作用占主导,粒径增大,然而,反应时间在 14 ~ 26 h,成核作用明显增强,这是由于颗粒间,颗粒与器壁间,颗粒与搅拌器的碰撞和磨蚀作用增强^[7],一部分小晶体进入溶液中,成为二次晶核,导致二次成核,使颗粒细化。当反应时间进一步增加,颗粒又出现了增大的趋势。随着反应时间增加,在分解时间为 26 h,分解率较高,达到 85.7%,所以最佳反应时间为 26 h。

2.5 种子率对粒度的影响

试验种子率的研究范围为 0 ~ 12%, NaOH 浓度 180

g/L, NaOH/Al(OH)₃ 摩尔比为 1.15,分解温度 40 °C,分解反应时间 26 h,搅拌速度 400 rpm。结果如图 5 所示:在研究范围内,随着种子率的增加,产品粒度先减小后增大,种子率为 8% 时粒度最小。在种子率小于 8% 时,随着种子率的增加,Na₂Al₂O₄ 溶液分解速率加快,析出的氢氧化铝细颗粒增加,其中一部分 Al(OH)₃ 细颗粒做粘结剂,但粘结效果不明显,附聚作用较弱,使 Al(OH)₃ 粒度减小。当种子率大于 8% 时,Na₂Al₂O₄ 分解速率进一步增大,在相同时间内产生了足够的 Al(OH)₃ 细颗粒,粘结效果加强,附聚作用明显,Al(OH)₃ 粒度增大。

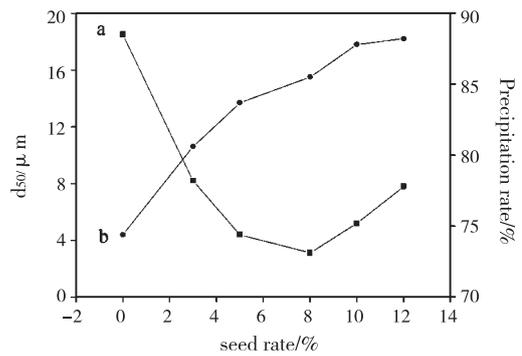


图 5 种子率对粒度 (a) 和分解率 (b) 的影响

2.6 搅拌速率对粒度的影响

试验研究了搅拌速度 100 rpm ~ 500 rpm 范围内粒度的变化情况。其它条件为: NaOH 浓度 180 g/L, [NaOH]/[Al(OH)₃] 摩尔比为 1.15,分解温度 40 °C,反应时间 26 h,种子率大于 8%。实验结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着搅拌速度增大,Al(OH)₃ 颗粒粒度有增大的趋势,但从总体上说,粒度的变化幅度较小。一方面,搅拌速度增大颗粒间的碰撞机会增大,使颗粒间的附聚作用增强,使粒度增大,另一方面,搅拌速度增

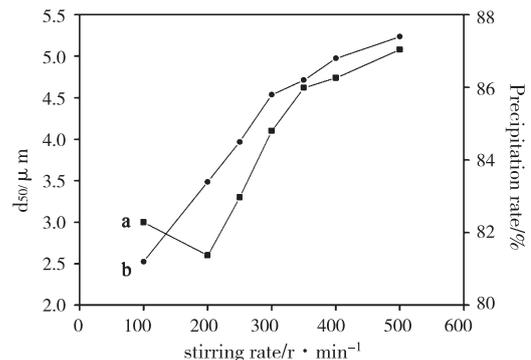


图 6 搅拌速率对粒度 (a) 和分解率 (b) 的影响

大,颗粒间,颗粒与器壁间,颗粒与搅拌器的碰撞和磨蚀作用增强^[12],导致二次成核作用增强,使颗粒细化。根据试验数据,搅拌速度 200 rpm 较合适。

2.7 原料与产品的 XRD 表征

超细 Al(OH)₃ 与工业 Al(OH)₃ 的 X 射线衍射分析(扫描步长 0.02°扫描范围:2θ = 10 - 50°),并将其与 Al(OH)₃ 的 XRD 标准卡对比后结果图 7 所示。超细 Al(OH)₃ 具有与原料相同的结构,都是三水铝石(Gibbsite) Al(OH)₃。

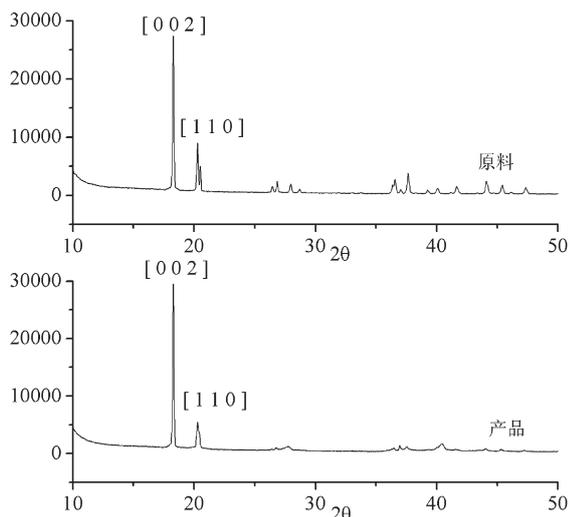


图 7 原料和超细 Al(OH)₃ X 射线衍射图谱

2.8 原料与产品的 SEM 表征

由原料和超细 Al(OH)₃ 的电子显微镜图片可知(图 8),在本试验的最佳条件下,细化效果非常明显。

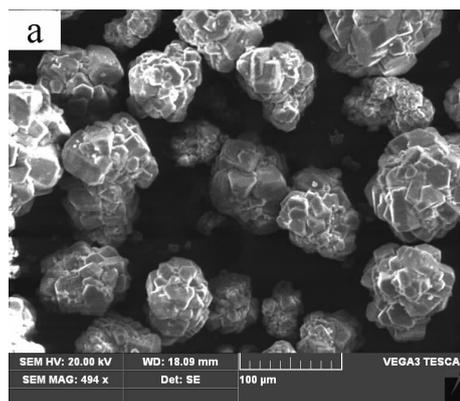
2.9 原料与产品的粒度表征

原料和超细 Al(OH)₃ 粒度分析结果如图 9 所示。由图 9 可知,原料颗粒较大,细颗粒含量很少,96%的颗粒直径大于 10 μm;超细 Al(OH)₃ 粒度分布较窄,颗粒直径 10 μm 以下的积累量达到 100%。在最佳试验条件下颗粒细化效果明显。

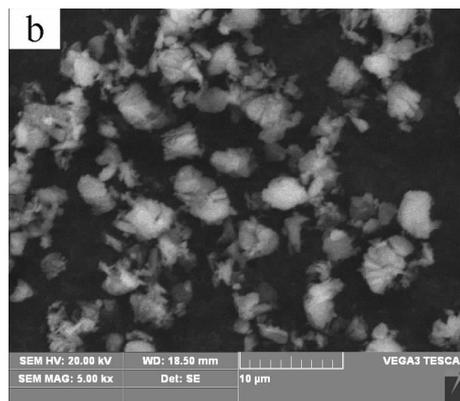
3 结论

(1) NaOH 浓度越高,分解温度越低,NaOH/Al(OH)₃ 摩尔比越小,Al(OH)₃ 颗粒的粒度越小。

(2) 试验条件:NaOH 浓度 180 g/L,NaOH/Al(OH)₃ 初始摩尔比 1.15,分解温度 40 °C,分解时间 26 h,晶种率 8%,搅拌速率 100 rpm 时,Al(OH)₃ 颗粒的平均粒度为 2.89 μm。

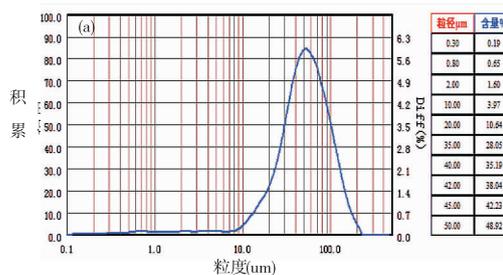


(a) 原料

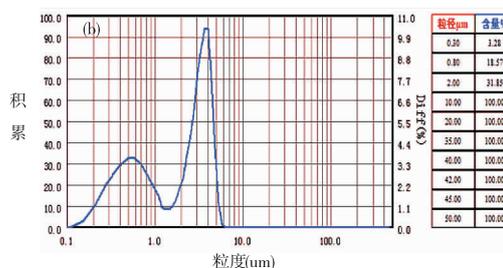


(b) 超细 Al(OH)₃

图 8 原料和超细 Al(OH)₃ SEM 图



(a) 原料



(b) 超细 Al(OH)₃

图 9 原料和超细 Al(OH)₃ 粒度分析图

参考文献:

[1] 王建立,孙建锋.我国氢氧化铝阻燃剂现状及发展[J].轻金属,2011(9):16-20.

- [2] 崔益顺.聚磷酸铵阻燃剂制备工艺研究[J].四川理工学院学报:自然科学版,2010,23(1):69-70,73.
- [3] 崔益顺.磷酸铵盐法制聚磷酸铵工艺研究[J].四川理工学院学报:自然科学版,2013,26(1):6-8.
- [4] 柳学义,刘亚青,卫芝贤.超细氢氧化铝粉末的制备及其阻燃性能[J].化工进展,2006,25(2):218-222.
- [5] 冉霞,李太昌.填料用氢氧化铝色度的研究[J].轻金属,2011(9):21-23.
- [6] 崔兰浩.氢氧化铝晶貌与应用性能关系的探讨[J].轻金属,2009(11):14-22.
- [7] Barlow D A, Baird J K, Su C H. Theory of the von weimarn rules governing the average size of crystals precipitated from a supersaturated solution[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 264(1-3):417-423.
- [8] Seyssiecq I, Veessler S, Boistelle R, et al. Agglomeration gibbsite Al(OH)₃ crystals in Bayer liquors. Influence of the process parameters[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(12):2177-2185.
- [9] 谢雁丽,吕子剑,毕诗文,等.铝酸钠溶液晶种分解[M].北京:冶金工业出版社,2003.

Study on the Control of Particle Size of Superfine Al(OH)₃ Powder

QIAN Cheng, HAO Shixiong, LIU Xingyong, LUO Shuang, LAN Yajing

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Superfine Al(OH)₃ powder is prepared by Na₂Al₂O₄ seed decomposition. The crystalline phase of sample is analyzed by X-ray diffraction (XRD). Its surface morphology is analyzed by scanning electron microscopy (SEM). And the particle size distribution of the sample is characterized by laser particle size analyzer. The influences of sodium hydroxide concentration, the molar ratio of sodium hydroxide and aluminum hydroxide, decomposition temperature, decomposition time, seed rate and stirring rate on the particle size of Al(OH)₃ are investigated. The results show that higher concentration of sodium hydroxide, lower decomposition temperature, lower the molar ratio of sodium hydroxide and aluminum hydroxide, the smaller the particle size of superfine Al(OH)₃ powder are prepared. The experiment conditions are: NaOH concentration is 180 g/L, the molar ratio of sodium hydroxide and aluminum hydroxide is 1.15, the decomposition temperature is 40 °C, decomposition time is 26 h, seed rate is 8%, and stirring rate is 100 rpm, then the average particle size of Al(OH)₃ particles is 2.89 μm.

Key words: superfine aluminum hydroxide; sodium aluminate; particle size