

含杂硼酸铝晶须的分离精制试验

宋粤华, 高世扬, 曾忠民

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 采用沉降分离方式, 对含杂硼酸铝晶须进行分离精制, 得到的硼酸铝晶须产品各项性能指标达到国外同类产品指标, 并得到沉降分离的最佳工艺条件和操作参数。

关键词: 硼酸铝; 晶须; 精制

中图分类号: O604 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2000)03-0008-06

材料是人类社会赖以生存和进步的物质基础, 是世界文明得以继续发展的关键。材料的品种、产量和质量标志着一个国家的现代化水平和科技水平。随着社会的进步和一些新技术领域的兴起, 材料在现代技术中已占有愈来愈重要的地位, 甚至在某些工程技术领域的发展中, 材料已成为制约其迅速发展的瓶颈, 急待研究解决。

人工晶体是一类用途广泛的多功能新型材料, 也是国家优先发展的重点功能材料之一。所谓晶须是指完整的一维单晶纤维材料, 由于其晶体结构比较完整, 内部缺陷较少, 机械强度近似等于原子价键力的理论强度, 又由于其长径比大, 与粒状填料相比不仅强度高, 而且还可改进制品的加工工艺性能和制品的表面光洁度, 是一种力学性能十分优异的新型复合材料补强增韧剂。

近年来, 国外无机材料的发展促进了高新技术产业发展。当今无机晶须材料是引人注目的新型材料, 如碳晶须, 碳化硅、钛酸钾、硼酸镁和硼酸铝晶须等。硼酸铝晶须($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$)属于氧化物型晶须, 具有耐高温、耐酸碱、抗化学腐蚀、热绝缘和电绝缘等的极好性能, 可用作铝基合金和特种工程塑料的添加剂增强, 它对热塑树脂、热凝树脂、水泥、陶瓷或合金有增强作用, 用它形成的复合材料能提高原有抗压能力、抗拉能力, 增强粘结能力和抗腐性, 已在多方面展开了应用研究, 如高温过滤器、马达轴承、滑动部件、航空航天器部件、新型陶瓷和生物材

料等方面。如铝合金是一种轻金属合金, 有锂-铝、铝-钛和铝-镁合金等, 它们是航空航天工业的重要而不可或缺的材料, 但由于该类合金硬度差, 耐磨性能和抗氧化性能较弱的原因, 其作为航空航天部件并不甚理想。若以硼酸铝晶须作为铝合金添加剂而形成一种新的复合材料, 则可增加合金的耐热性, 抗氧化性和耐磨性能也有明显的改善。由于硼酸铝晶须本身就是一种轻质陶瓷, 具耐化学腐蚀性, 为微粒级细晶, 因此其也可制成高温金属熔体的微孔过滤砂芯材料。

在特定条件下生成的硼酸铝化合物是一种长径比大的晶须材料, 由于其结构特征和性质, 具有高于钛酸钾的弹性率和强度^[1]。可以认为硼酸铝($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$)晶须是属高新技术的通用材料, 可作添加增强改性剂, 它本身具有许多优点, 国内外对它的应用研究之广泛超过了其它硼酸盐、钛酸盐、氮化硼等无机材料, 已成为无机材料研制的新热点^[2-7]。近年来, 中国科学院青海盐湖研究所的有关科研人员对硼酸铝晶须的合成条件、制备工艺等进行了系统的研究^[8-12], 取得了突破性的进展。本文在以上工作的基础上, 对经高温合成反应及浸溶后得到的含杂硼酸铝晶须粗品的分离精制方法及工艺条件进行了研究, 最终得到符合质量要求的硼酸铝晶须产品。

收稿日期: 2000-04-17

作者简介: 宋粤华(1962-), 女, 高级工程师。

1 试验原料

以无水明矾细粉^[13]和硼酸为原料,以 K_2SO_4 作为助熔剂,按一定比例混匀,在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 的熔盐中生成 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 晶须^[14],经浸溶及过滤,分离出硫酸钾及其它水溶性杂质,得到硼酸铝晶须粗品(以下简称晶须粗品)。以该晶须粗品为试验用样品,显

微镜下($10 \times 10 \times$)观察其晶形分布情况为:长度为 $60 \sim 80\ \mu\text{m}$ 的针状晶须约 25%,长度为 $50\ \mu\text{m}$ 及以下的针状晶须超过 70%,大颗粒的晶须粘连体及小颗粒的硼酸铝和未反应的氧化铝也占有相当比例,必须经过再次分离精制才能得到符合要求(表 1)的硼酸铝晶须产品。

表 1 硼酸铝晶须产品指标(日本四国化成株式会社)^[1]

Table 1 Product index of aluminium borate whisker

色相·形状	白色针状	白色针状	线膨胀系数	$4.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	$4.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
平均纤维径	$0.5 \sim 1.0\ \mu\text{m}$	$0.5 \sim 1.0\ \mu\text{m}$	pH	5.5~7.5	5.5~7.5
平均纤维长	$10 \sim 30\ \mu\text{m}$	$10 \sim 30\ \mu\text{m}$	水溶性杂质		
相对密度	2.93	2.93	阳离子数	20×10^{-6} 以下	50×10^{-6} 以下
比表面积	$2.3\ \text{m}^2/\text{g}$	$2.0\ \text{m}^2/\text{g}$	阴离子数	20×10^{-6} 以下	50×10^{-6} 以下

1.1 晶须粗品沉降速度测定

取一定量的晶须粗品置于 $200\ \text{mL}$ 蒸馏水中,经充分搅拌分散后,倾入 $500\ \text{mL}$ 量筒,加入一定量的水,记录其悬浮液面在不同时间的下降高度,并计算其沉降速度,测定结果见表 1。当固液比为 6.25% 时,

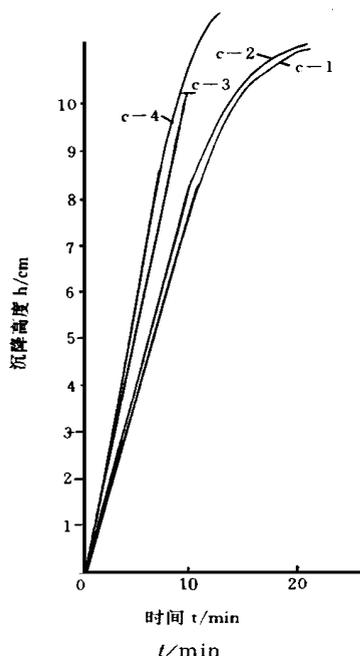


图 1 晶须粗品的沉降曲线

Fig. 1 Precipitation curve of semifinished whisker

C-1, C-2 固液比为 6.25%;

C-3, C-4 固液比为 5%。

其平均沉降速度为 $0.84\ \text{cm}/\text{min}$,当固液比为 5% 时其平均沉降速度为 $1.23\ \text{cm}/\text{min}$ 。这表明,由于该晶须为微细针状物,其吸附活性大,固液比越大颗粒间相互吸附作用对沉降的干扰也越大,在一定范围内固液比越小沉降速度越快。

1.2 晶须粗品的粒度分析

取一定量晶须粗品,经充分搅拌分散后,用 TGZ-2 型自动记录粒度分析仪进行粒度分析实验,平行测定三次,得到晶须粗品的粒度分布率(表 2)。并对测试终止时的未沉降物进行取样,由显微镜观察为 $< 0.1\ \mu\text{m}$ 的短晶须。

表 2 粗品晶须粒度分布

Table 2 Size distribution of semifinished whisker

粒度 / μm	<5	5-10	10-20	20-30	30-60	60-80	>80
分布率 / %	77.31	9.42	8.20	2.56	1.53	0.98	1.96

2 试验流程及设备设计

粗品晶须中含有的各种颗粒主要有晶须粘连体、长度不同的晶须及未反应的氧化铝晶体。分散状晶须的密度为 $2.98\ \text{g}/\text{cm}^3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 密度为 $3.97\ \text{g}/\text{cm}^3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的密度为 $3.5 \sim 3.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。其颗粒大

小和密度的差异导致其重力沉降速度有差异,据此可采用沉降分离的方式将不同的颗粒进行分级,制得不含粘连体和 Al_2O_3 晶体的硼酸铝晶须产品。

根据现有材料及加工条件,设计加工了一个直径为 8cm 的沉降分离柱(图 2),其侧面设有 14 个不同

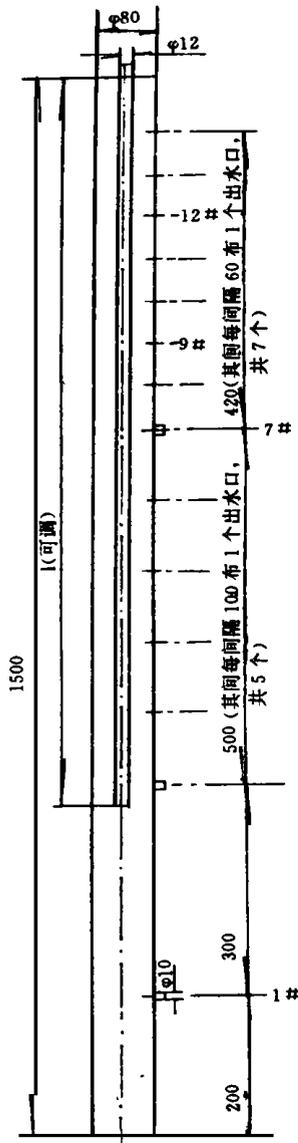


图 2 沉降分离柱

Fig. 2 Precipitation and separation column

单位:mm,所有直径皆为内径,

出水口采用磨口塞,上下口用橡皮塞。

高度的出料口,以便于测取不同高度的沉降分离实验数据;其内降液管高度是可变的,以便于测取适宜内降液管高度数据。该沉降分离柱的沉降面积为 50.266cm^2 。

按照设定的晶须粗品与水的固液比,称取一定量晶须粗品,量取定量蒸馏水,于混料给料搅拌桶中

经搅拌分散后,将料浆送入沉降分离柱中进行沉降分离,使晶须单晶由侧开溢流口流出,晶须粘连体及未反应的 Al_2O_3 晶体沉于柱底,每间隔一定时间排出底料。料浆送入沉降分离柱的方式有两种:1)用泵泵入(CSB-氟塑料磁力泵,转速 $2800\text{r}/\text{min}$,扬程 3m ,流量 $1\text{m}^3/\text{h}$,功率 180W);2)采用高位槽,利用位差将料浆送入。

2.1 分离精制试验过程及结果

将设备安装调试完毕后,在已进行过探索试验的基础上,选择 7#、9#及 12#出口作为出料口,分别进行了不同固液比(2.5%, 1.98%)、不同内降液管高度(21.5cm, 33cm)及悬浮液在柱内流速不同对分离精制效果的影响,结果列于表 3 中,S-3 至 S-13 采用泵送入的方式,S-14 至 S-22 采用高位槽进料方式。

实验结果表明,在分离精制过程中要得到符合要求的全分散状晶须,最重要的影响因素是内降液管高度及柱内悬浮液的流速。由实验得到的最佳分离精制条件为:内降液管高度 33cm(内降液管口至柱底间距);当出料口高度为 97cm 时,柱内悬浮液流速 $>0.087\text{cm}/\text{s}$,当出料口高度为 129cm 时,柱内悬浮液流速 $>0.13\text{cm}/\text{s}$ 。在实验中发现由于离心泵的高速旋转对晶须有明显的折断作用,宜采用高位槽方式将料浆送入沉降分离柱。显微镜下观察得到的沉降分离溢流料及底料照片见图 3。

2.2 连续操作结果

为了考察设计工艺及设备的可靠性和稳定性,同时将已制得的硼酸铝晶须粗品进一步精制分级,以期得到一定量的优级晶须样品,按照已确定的最佳分离条件,即内降液管高度 33cm,出料口高度 97cm,柱内悬浮液流速 $0.13\text{cm}/\text{s}$,用该设备进行连续操作。共处理晶须粗品约 3000g,得到晶须产品 1800g,该产品经 X-ray 衍射(图 4)及电镜(图 5)鉴定为针状 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 晶须,其性能指标达到国外同类产品标准,经试用效果良好。

2.3 精制分离底料的处理

晶须粗品经分离精制操作后,其底料排入容器中沉清并进行固液分离,得到湿滤饼留待处理回收。

2.3.1 酸处理条件选择

根据硼酸铝晶须合成工艺的特点,选用硫酸对

表3 分离精制条件试验结果
Table 3 Test result of Separation and refine condition

编号	进料固液 比 $w/\%$	降液管口 高 h/cm	出料口高 h/cm	柱内层高 h/cm		柱内流速 $v/(\text{cm}/\text{s})$	显微镜观察溢流料 分布($40\times 10\times$)
				缓冲区	压紧层		
S-3	2.5	21.5	77	—	2.5	0.497	有 Al_2O_3 晶体
S-4	2.5	21.5	110	20	4.5	0.062	无 Al_2O_3 , 多为长晶须
S-5	2.5	21.5	87	7.5	2.5	流速不稳	有 Al_2O_3 晶体
S-6	2.5	21.5	87	1.0	1.7	0.424	有 Al_2O_3 晶体
S-7	2.5	21.5	105	—	0.9	1.369	有 Al_2O_3 晶体
S-8	2.5	21.5	129	—	1.0	1.032	有 Al_2O_3 晶体
S-9	2.5	21.5	129	—	1.9	0.318	有 Al_2O_3 晶体
S-10	2.5	21.5	105	—	1.8	0.630	有 Al_2O_3 晶体
S-11	2.5	21.5	105	0.6	9.5	0.302	有 Al_2O_3 晶体
S-12	2.5	21.5	129	4.0	10.5	0.076	有 Al_2O_3 晶体
S-13	1.98	21.5	129	—	—	1.243	有 Al_2O_3 晶体
S-14	1.98	33	129	2.3	6.5	0.130	无 Al_2O_3 , 多为长晶须
S-15	1.98	33	110	0.5	8.0	0.132	有 Al_2O_3 晶体
S-16	1.98	33	97	1.5	12.0	0.086	无 Al_2O_3 , 多为长晶须
S-17	1.98	33	97	0.7	13.0	0.086	无 Al_2O_3 , 多为长晶须
S-18	1.98	33	97	0.4	7.0	0.106	有 Al_2O_3 晶体
S-19	1.98	33	110	0.7	4.0	0.140	较多 Al_2O_3 晶体
S-20	1.98	33	110	0.9	4.0	0.194	有少量 Al_2O_3 晶体
S-21	1.98	33	129	0.4	5.5	0.195	较多 Al_2O_3 晶体
S-22	1.98	33	129	0.3	1.5	0.413	有 Al_2O_3 晶体

S₁₄溢流料S₁₄底料S₁₇溢流料S₁₇底料

图3 显微镜照片

Fig. 3 Microscopic photo

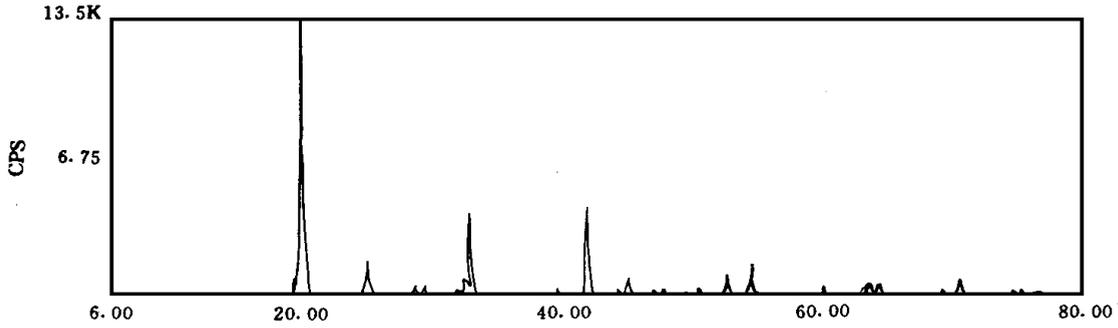


图 4 硼酸铝晶须产品 X-ray 衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction of aluminium borate whisker



图 5 硼酸铝晶须电镜照片(1180×)

Fig. 5 Electroscopic photo of aluminium borate whisker

底料进行处理。各取 50g 底料湿滤饼, 分别用浓度为 0.5mol/L、1mol/L、2mol/L 的硫酸 100ml, 在 50℃ 下搅拌 60min, 结果(表 4)表明, 采用浓度为 1mol/L 硫酸处理较宜, 能使处理后的底料料况得到改善。

表 4 分级精制底料处理条件试验

Table 4 Conditional test of stepwise refinement of base materials

硫酸浓度 c/(mol/L)	搅拌温度 t/℃	搅拌时间 t/min	晶体分布/%		
			晶须单体	团状粘连体	块状晶体
未处理			70	15	15
1	50	40	85	10	5
2	50	60	75	15	10
0.5	50	60	75	15	10

2.3.2 底料的回收

将底料湿滤饼加入适量 1mol/L 硫酸, 于 50℃ 温度下搅拌 1.5h, 固液分离后用水洗至无 SO_4^{2-} 。在搅拌桶中与水混合形成悬浮液, 再次进入沉降分离柱进行分级分离, 溢流料经沉清、固液分离后干燥作为晶须二级品, 最终底料经沉清、固液分离干燥后作为晶须三级品。

3 结论及改进设想

1) 经实验证实, 设计的工艺流程及设备是可行的, 能够得到不含杂质的全分散状硼酸铝晶须产品。得到了晶须粗品沉降分离精制的适宜工艺条件及操作参数。

2) 晶须悬浮液的输送不宜采用高速清水型离心泵, 在实际生产中可选用不锈钢耐腐蚀泥浆泵或料浆泵。

3) 由于晶须粗品中含有相当量的 Al_2O_3 晶体, 致使分离精制的难度较大, 收率偏低, 应在生产中调整高温合成反应时的配料比, 使 Al_2O_3 尽量反应完全, 从而提高收率, 降低整个工艺的操作成本。

4) 受加工条件所限, 沉降分离柱的出料口只在一个侧面布有, 易导致柱内悬浮液湍流情况不一致, 实际生产中应加以改进, 在同一平面均布 3~4 个溢流出料口。

参考文献:

- [1] 天津化工研究院,等.无机盐工业手册(上册)[M].第二版.北京:化学工业出版社,1996.
- [2] 李武.硼酸铝晶须的性质、制备和开发前景[J].盐湖研究,2000,8(2):
- [3] Gielisse, Foster. [J]. Nature. 1962, 169(7):69-70.
- [4] Siba P. Ray. Preparation and Characterization of Aluminium Borate. J. Am. Chem Soc, 1992, 75(9):2605-2609.
- [5] H. Wada, K. Sakane, T. Kitamura, et al. Syntheses of aluminium borate whiskers in potassium sulphate flux[J]. Journal of Materials Science Letters, 1991, (10):1076-1077.
- [6] S. P. Ray. [P]. U. S. Pat.:04, 804, 642, 1989.
- [7] 烟元. [P]. JP:公开特许公报, 平 2-107600, 1990-04-19.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 陈若愚, 汪海东, 夏树屏, 等. 硼酸铝晶须合成物料的热分析[J]. 盐湖研究, 1997, 5(3-4):79-83.
- [11] 高世扬, 白延峰, 夏树屏, 等. 硼酸铝制备熔块中硫酸钾浸溶动力学[J]. 盐湖研究, 1998, 6(2-3):37-43.
- [12] 高世扬, 白延峰, 夏树屏. 硼酸铝晶须熔块中回收硫酸钾实验[J]. 盐湖研究, 1999, 7:42-44.
- [13] 宋粤华, 孙玉芬, 曾忠民, 等. 明矾脱水工艺条件研究[J]. 盐湖研究, 2000, 8(3):27-31.
- [14] Shiyang Gao, Yuhua Sun, Shuping Xia. [C]. 14th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics. Osaka Japan: 1996, August. 225.

Separation and Refinement of Doped Aluminium Borate Whisker

SONG Yue-hua, GAO Shi-yang, ZENG Zhong-min

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: Doped whisker of aluminium borate is separated and refined by way of precipitation. And the performance of the product conforms to interactional standard, also in this manner the optimal technical condition and operational parameters are found.

Keywords: Aluminium borate; Whisker; Refinement