



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103204529 A

(43) 申请公布日 2013.07.17

(21) 申请号 201310162126.4

(22) 申请日 2013.05.06

(71) 申请人 淄博鹏丰铝业有限公司

地址 255300 山东省淄博市周村区梅河工业
园

(72) 发明人 陈杰 石保利 曹雪山

(74) 专利代理机构 淄博佳和专利代理事务所
37223

代理人 张雯

(51) Int. Cl.

C01F 7/46(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种填料级高白氢氧化铝的生产方法

(57) 摘要

一种填料级高白氢氧化铝的生产方法,属于氢氧化铝的生产技术领域。其特征在于,其具体制备步骤为:将拜耳法氢氧化铝烘干后再加入过碳酸钠、过硼酸钠、过硫酸钠中的一种或两种及两种以上的混合物作为脱色剂,并加入乙醇或聚乙二醇的一种作为分散剂,脱色剂和分散剂的总加入量为拜耳法氢氧化铝重量的1%~10%;将混合后的物料置于球磨机中研磨至所需粒度后,即得。本发明以拜耳法氢氧化铝为原料,结合传统烧结法球磨工艺制出高白度并有不同粒度的氢氧化铝,实现了拜耳法氢氧化铝的系列化生产。

1. 一种填料级高白氢氧化铝的生产方法,其特征在于,采用如下工艺步骤:

1) 通过拜耳法制备氢氧化铝;

2) 将制得的氢氧化铝在 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下烘干,至水分低于 0.5% 后,向氢氧化铝中按重量比 1: (0~3) 加入脱色剂和分散剂,并混合均匀;脱色剂和分散剂的总加入量为氢氧化铝重量的 $1\%\sim 10\%$;

3) 将混合后的物料置于球磨机中研磨至所需粒度即可;

其中,所述脱色剂为过碳酸钠、过硼酸钠或过硫酸钠中的一种、两种及两种以上的混合物;所述分散剂为乙醇或聚乙二醇。

2. 根据权利要求 1 所述的一种填料级高白氢氧化铝的生产方法,其特征在于:所述的脱色剂和分散剂的总加入量为拜耳法氢氧化铝重量的 $3\%\sim 6\%$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的一种填料级高白氢氧化铝的生产方法,其特征在于:所述的脱色剂为过碳酸钠和过硼酸钠按质量比 1.2:1 的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的一种填料级高白氢氧化铝的生产方法,其特征在于:所述的球磨机为氧化铝衬板的球磨机,研磨介质为氧化铝球;球料比为 $8\sim 10$ 。

一种填料级高白氢氧化铝的生产方法

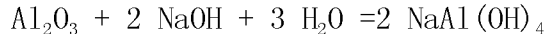
技术领域

[0001] 一种填料级高白氢氧化铝的生产方法,属于氢氧化铝的生产技术领域。

背景技术

[0002] 填料级高白氢氧化铝是无机阻燃填料中最主要的一种,因其抑烟、低腐蚀、价廉,就消耗量而言,在所有阻燃剂中稳居首位。其外观为白色结晶粉末,化学式为 $Al(OH)_3$ 或 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$,矿物学专门术语为氧化铝水合物(也称三水铝石)。氢氧化铝在 $200^\circ C$ 左右是稳定的,一旦高于这一温度,将分解为无水氧化铝和水,同时产生大量可吸收热。目前市场供应的填料级高白氢氧化铝,根据其颗粒粒度大小分为粗粒(平均粒径 $>40\mu m$)、细粒(平均粒径 $3\sim 40\mu m$)、微粒或称超细粒(平均粒径 $1\mu m$ 左右)的产品。

[0003] 拜耳法氢氧化铝生产工艺在处理低硅铝土矿,特别是在处理三水铝石型铝土矿时,具有流程简单,作业方便,产品质量高等特点,经济效益远非其它方法所能媲美,因此全世界商品氢氧化铝中有 90% 以上是用拜耳法工艺生产的。拜耳法工艺大致为:铝土矿、石灰和碱液按一定的比例制成原矿浆;在高压(高温)条件下溶出矿石中的氧化铝水合物,制得铝酸钠溶液,通过种分分解制得氢氧化铝。其主要反应方程式工艺如下:



反应釜的温度和压力根据铝土矿的组成决定。对于含三水铝石较多的铝土矿,可在常压下, $150^\circ C$ 进行反应,而对于一水硬铝石和勃姆石含量多的,则需要在加压进行反应,常用条件为 $200\sim 250^\circ C$, $30\sim 40$ 个大气压。

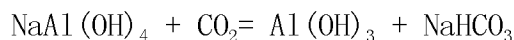
[0004] 为了除去硅酸钠,拜耳法是通过缓慢加热溶液,促使二氧化硅、氧化铝和氢氧化钠生成方钠石结构的水合铝硅酸钠,沉淀下来,然后过滤除掉,这样一来,就只有铝酸钠留在上清液中:



热的溶液进入冷却装置中,加水稀释同时逐渐冷却,铝酸钠会发生水解,生成氢氧化铝,此时加入纯的氧化铝粉末,会析出白色的氢氧化铝固体:



也可以通入过量二氧化碳帮助产生氢氧化铝:



过滤掉生成的氢氧化铝后,剩余的浓度仍然较高的氢氧化钠溶液会循环利用,用于处理另一批铝土矿,溶出氢氧化铝。

[0005] 由于铝酸钠溶液中含有较多的矿石所带入的腐植酸盐,使得铝酸钠溶液带有暗红色,在种分分解的过程中,腐植酸盐会吸附在氢氧化铝表面,造成氢氧化铝的白度降低。因此,通过拜耳法生产的氢氧化铝由于在分解过程中吸附了溶液中的有色腐植酸盐而使得其白度较低,无法作为填料应用于电缆、绝缘子、热塑材料、电力、电器设备、橡胶、塑料等行业中,使其应用领域受到了很大的限制。

[0006] 目前生产填料级高白氢氧化铝主要是采用石灰、水滑石或是溶液燃烧等办法,通

过在拜耳法生产氢氧化铝的过程中对铝酸钠溶液进行处理,脱除其中的腐植酸盐,使溶液得到净化,再利用净化后的溶液生产氢氧化铝,氢氧化铝经过破碎或研磨达到填料级高白氢氧化铝粒度。但是该工艺复杂、排渣量大、制作成本很高。中国专利 CN 102502742 A 为上述方法的一种,选用氧化钙、氧化镁、煅烧白云石、双氧水中的一种或几种作为净化剂加入到铝酸钠溶液中,其中加入量为 5~20g/L,处理时间为 0.5~3h,使有色物质脱出。虽然能够制得高白氢氧化铝微粉,但反应后失效的净化剂需要脱除过量 and 反应后产物,增加了工艺复杂度,过量净化剂和净化剂反应后产物要作为废渣排出,增加了排渣量。拜耳法氢氧化铝工艺生产中,在铝酸钠溶液中脱除腐植酸盐,达到制高白氢氧化铝的目的虽然可以实现,但由于拜耳法氢氧化铝工艺自身的特点,此种方法制得的产品粒度比较单一,不能适应不同使用环境的要求。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是:克服现有技术的不足,提供一种能够有效分解拜耳法氢氧化铝中的腐植酸盐,只去不同粒度产品的一种填料级高白氢氧化铝的生产方法。

[0008] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:该填料级高白氢氧化铝的生产方法,其特征在于,采用如下工艺步骤:

1) 通过拜耳法制备氢氧化铝;

2) 将制得的氢氧化铝在 80~150℃ 下烘干,至水分低于 0.5% 后,向氢氧化铝中按重量比 1:(0~3) 加入脱色剂和分散剂,并混合均匀;脱色剂和分散剂的总加入量为氢氧化铝重量的 1%~10%;

3) 将混合后的物料置于球磨机中研磨至所需粒度即可;

其中,所述脱色剂为过碳酸钠、过硼酸钠或过硫酸钠中的一种、两种及两种以上的混合物;所述分散剂为乙醇或聚乙二醇。

[0009] 优选的,所述的脱色剂和分散剂的总加入量为拜耳法氢氧化铝重量的 3%~6%。

[0010] 优选的,所述的脱色剂为过碳酸钠和过硼酸钠按质量比 1.2:1 的混合物。过碳酸钠作为拜耳法氢氧化铝的脱色剂,能够将残留的腐植酸盐氧化分解,并进一步漂白。过碳酸钠自身在脱色过程中容易分解,且分解物容易脱除不影响氢氧化铝的使用。过硼酸钠是一种高效氧系漂白剂,过硼酸钠与同为过氧化物的过碳酸钠不同,它不是由过氧化氢形成的加和物,而是含有有两个过氧化链组成的环状过硼酸根阴离子($B_2O_8H_4^{2-}$),不含 BO_3^- 离子。本发明发明人发现过碳酸钠和过硼酸钠按质量比 1.2:1 的混合物的氧活性和稳定性在拜耳法氢氧化铝研磨过程中产生的漂白作用尤其显著,可以在更少脱色剂更少研磨时间下取得更好的效果,尤为适合由拜耳法氢氧化铝研磨过程中作为脱色剂使用制得填料级高白氢氧化铝。

[0011] 所述的球磨机为氧化铝衬板的球磨机,研磨介质为氧化铝球;球料比为 8~10。研磨时间氧化铝球的级配根据所需填料级高白氢氧化铝成品粒度按传统工艺调整,研磨时间一般不应超过 16 小时。

[0012] 拜耳法氢氧化铝烘干时的烘干设备没有特殊的要求,可以是干燥箱、耙式烘干机、桨叶烘干机、强化沸腾烘干器等行业所熟知的烘干设备。

[0013] 本发明制备填料级高白氢氧化铝的原料选用拜耳法氢氧化铝,拜耳法氢氧化铝是

传统的拜耳法制得的氢氧化铝。本发明利用拜耳法氢氧化铝的原料结合传统烧结法制氢氧化铝的球磨工艺,在球磨过程中加入过碳酸钠、过硼酸钠、过硫酸钠中的一种或两种及两种以上的混合物作为脱色剂,以消除拜耳法氢氧化铝中的腐植酸盐达到高白的目的,并结合球磨工艺制取不同粒度的产品。可利用传统氢氧化铝球磨工艺,通过对球磨时间和分散剂的加入种类或用量的控制制得不同粒度的氢氧化铝。

[0014] 传统制备高白氢氧化铝的方法,研究方向均在于在前期的溶液中脱色。本发明另辟蹊径在氢氧化铝造粒的过程中脱色,并找到此过程中脱色效果好,产品品质高的脱色剂,并给出最佳使用量和配合比。脱色剂和分散剂的使用量配比,脱色剂比例太小则不能完成脱色,影响高白品质;脱色剂比例太大的话则降低分散剂的作用影响对产品粒度的控制。

[0015] 与现有技术相比,本发明的一种填料级高白氢氧化铝的生产方法所具有的有益效果是: 本发明以拜耳法氢氧化铝为原料,结合传统烧结法球磨工艺,在球磨造粒的同时利用选择的脱色剂与腐植酸盐氧化漂白,大幅提高拜耳法氢氧化铝的白度,制出高白度并有不同粒度的氢氧化铝,实现了拜耳法氢氧化铝的系列化生产,可大大拓展拜耳法氢氧化铝的应用领域,适应不同的生产需求。将传统拜耳法生产填料级高白氢氧化铝工艺的三步,合并为一步完成。与拜耳法生产填料级高白氢氧化铝的工艺相比,本发明具有工艺简便、容易操作、设备投资及增加成本较少的优点。

具体实施方式

[0016] 下面通过具体实施例对本发明一种填料级高白氢氧化铝的生产方法做进一步说明,其中实施例 1 为最佳实施例。实施例中无水乙醇的密度按 0.78g/mL,聚乙二醇的密度按 1.125 g/mL。在其他条件实施时可根据不同温度或聚合度下的密度做出相应的调整。

[0017] 实施例 1

取拜耳法氢氧化铝 10Kg 于 135℃ 的干燥箱中,烘干 2 小时,迅速将此物料倒入已按球料比为 8:1 加入研磨介质的 30L 氧化铝衬板的球磨机中,加入过硼酸钠 10g、过碳酸钠 12g、无水乙醇 36mL,研磨 2 小时后出料,此时的指标结果为:

白度 (%)	水分 (%)	粒度 (um)
		D ₅₀
97.2	0.18	14.90

。

[0018] 实施例 2

取拜耳法氢氧化铝 10Kg 于 125℃ 的干燥箱中,烘干 3 小时,迅速将此物料倒入已按球料比为 9:1 加入研磨介质的 30L 氧化铝衬板的球磨机中,加入过硼酸钠 10g、过碳酸钠 10g、聚乙二醇 36mL,研磨 10 小时后出料,此时的指标结果为:

白度 (%)	水分 (%)	粒度 (um)
		D ₅₀
96.8	0.25	1.55

。

[0019] 实施例 3

取拜耳法氢氧化铝 10Kg 于 115℃ 的干燥箱中, 烘干 3 小时, 迅速将此物料倒入已按球料比为 8:1 加入研磨介质的 30L 氧化铝衬板的球磨机中, 加入过硫酸钠 5g、过碳酸钠 10g、聚乙二醇 22mL, 研磨 3 小时后出料, 此时的指标结果为:

白度 (%)	水分 (%)	粒度 (um)
		D ₅₀
94.8	0.28	12.5

。

[0020] 实施例 4

取拜耳法氢氧化铝 10Kg 于 150℃ 的干燥箱中, 烘干 2 小时, 迅速将此物料倒入已按球料比为 8:1 加入研磨介质的 30L 氧化铝衬板的球磨机中, 加入过硼酸钠 12g、无水乙醇 23mL, 研磨 2 小时后出料, 此时的指标结果为:

白度 (%)	水分 (%)	粒度 (um)
		D ₅₀
94.3	0.20	15.4

。

[0021] 实施例 5

取拜耳法氢氧化铝 10Kg 于 80℃ 的干燥箱中, 烘干 3 小时至水分到 0.5 以下, 迅速将此物料倒入已加入已按球料比为 9:1 加入研磨介质的 30L 氧化铝衬板的球磨机中, 加入过碳酸钠 20g、聚乙二醇 53mL, 研磨 10 小时后出料, 此时的指标结果为:

白度 (%)	水分 (%)	粒度 (um)
		D ₅₀
98.2	0.30	1.50

。

[0022] 实施例 6

取拜耳法氢氧化铝 10Kg 于 120℃ 的干燥箱中, 烘干 3 小时至水分到 0.5 以下, 迅速将此物料倒入已加入已按球料比为 10:1 加入研磨介质的 30L 氧化铝衬板的球磨机中, 加入过硼酸钠 10g、过碳酸钠 20g、过硫酸钠 5g、无水乙醇 58mL, 研磨 10 小时后出料, 此时的指标结果为:

白度 (%)	水分 (%)	粒度 (um)
		D ₅₀
98.8	0.25	1.35

。

[0023] 实施例 7

取拜耳法氢氧化铝 10Kg 125℃的干燥箱中,烘干 3 小时至水分到 0.5 以下,迅速将此物料倒入已加入已按球料比为 10:1 加入研磨介质的 30L 氧化铝衬板的球磨机中,加入过硼酸钠 5g、过硫酸钠 5g、无水乙醇 13mL,研磨 5 小时后出料,此时的指标结果为:

白度 (%)	水分 (%)	粒度 (um)
		D ₅₀
93.6	0.25	6.35

。

[0024] 实施例 8

取拜耳法氢氧化铝 10Kg 125℃的干燥箱中,烘干 3 小时至水分到 0.5 以下,迅速将此物料倒入已加入已按球料比为 8:1 加入研磨介质的 30L 氧化铝衬板的球磨机中,加入过硼酸钠 7g、无水乙醇 3.8mL,研磨 10 小时后出料,此时的指标结果为:

白度 (%)	水分 (%)	粒度 (um)
		D ₅₀
93.3	0.25	1.74

。

[0025] 实施例 9

取拜耳法氢氧化铝 10Kg 于 125℃的干燥箱中,烘干 3 小时至水分到 0.5 以下,迅速将此物料倒入已加入已按球料比为 8:1 加入研磨介质的 30L 氧化铝衬板的球磨机中,加入过硼酸钠 20g,研磨 20 分钟后出料,此时的指标结果为:

白度 (%)	水分 (%)	粒度 (um)
		D ₅₀
93.5	0.05	65.34

。

[0026] 对比例 1

取拜耳法氢氧化铝 10Kg 于 135℃的干燥箱中,烘干 2 小时,迅速将此物料倒入已按球料比为 8:1 加入研磨介质的 30L 氧化铝衬板的球磨机中,加入过硼酸钠 100g、过碳酸钠 100g、无水乙醇 36mL,研磨 2 小时后出料,此时的指标结果为:

白度 (%)	水分 (%)	粒度 (um)
		D ₅₀
97.3	0.04	16.18

。

[0027] 对比例 2

取拜耳法氢氧化铝 10Kg 于 135℃ 的干燥箱中, 烘干 2 小时, 迅速将此物料倒入已按球料比为 8:1 加入研磨介质的 30L 氧化铝衬板的球磨机中, 加入过碳酸钠 5g, 研磨 2 小时后出料, 此时的指标结果为:

白度 (%)	水分 (%)	粒度 (um)
		D ₅₀
84.7	0.03	17.13

。

[0028] 本发明实施例通过研磨脱色, 产品白度指标发生了较大变化, 基本达到了填料级高白氢氧化铝对白度指标的要求, 并且可实现拜耳法氢氧化铝的不同粒度的系列化生产。而对比例 1 中添加过量脱色剂后产品白度提升不大, 但增加成本较高。对比例 2 在脱色剂添加量过小时由于量不足, 所以脱色效果非常不好。而常用的过氧化物过氧化氢由于是液体状态而附着于部分, 更由于活性太大脱色剂量的过氧化氢无法混匀则部分反应完全, 而大部分仍未脱色, 若增加使用量不但会增加成本且会增加水分影响产品质量, 几乎无法在球磨机中进行研磨。

[0029] 以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非是对本发明作其它形式的限制, 任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型, 仍属于本发明技术方案的保护范围。