

# 超重力碳分制备拟薄水铝石的中试研究

李振刚 王东光 郭 奋\* 张鹏远 陈建峰

(北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室;教育部超重力工程研究中心,北京 100029)

**摘 要:** 对利用超重力法制备纳米级拟薄水铝石进行了系统的中试研究,研究表明:小试提供的工艺路线是可行的,给出的生产条件基本正确。提出了中试生产纳米级拟薄水铝石的最佳条件:偏铝酸钠溶液浓度 1 mol/L,气液体积比为 2,反应终点 pH=10.5,反应温度(20 ±2)。

**关键词:** 超重力;拟薄水铝石;中试

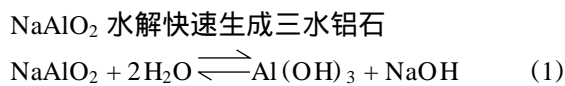
**中图分类号:** TQ016.8

拟薄水铝石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 1.4 \sim 2$ )是铝系水合物中一个重要晶型。由拟薄水铝石煅烧生成的  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  广泛应用于催化剂行业。当前,国际上研究氢氧化铝的热点是粉体超细化,纳米级( $< 100 \text{ nm}$ )拟薄水铝石煅烧后生成的  $-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,孔隙率高、比表面积大、活性高;另外,通过对纳米级拟薄水铝石进行水热结构改性,可制得分解温度高( $> 300$ ),热失质量大( $> 50\%$ ),无毒、抑烟的超细环保阻燃剂<sup>[1]</sup>。

北京化工大学超重力技术中心,在超重力碳分法制备纳米级氢氧化铝方面的研究取得了重大突破<sup>[2]</sup>,在实验室中成功的利用超重力机制备出了粒度规整,粒径分布窄的纳米级超细氢氧化铝。为了尽快实现成果转化,中心建成了中试车间开始进行中试实验。本文对超重力法生产纳米级拟薄水铝石的中试进行了系统研究。

## 1 小试的各项条件

向偏铝酸钠溶液中通入  $\text{CO}_2$  气体时,可发生两种平行的沉淀反应<sup>[3]</sup>



$\text{NaAlO}_2$  中和反应生成拟薄水铝石

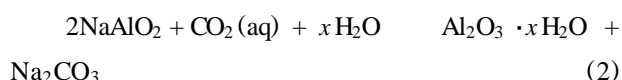
收稿日期: 2004-06-02

基金项目: 国家“863”高技术研究发展计划资助项目  
(2002AA302605)

第一作者: 男,1971年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: guof@mail.buct.edu.cn



控制反应条件,可以得到所需要的晶型。小试中发现,超重力水平  $> 100 \text{ g}$  时,偏铝酸钠溶液浓度,气液体积流量比,反应温度,终点 pH 值是影响产物晶型的主要因素<sup>[4]</sup>。小试制备拟薄水铝石的控制反应条件为:偏铝酸钠溶液浓度 0.6 ~ 1.5 mol/L,气液体积流量比  $q_G/q_L = 1.5 \sim 2$ ,反应终点 pH=10.5 ~ 11,反应温度  $< 25$ 。

## 2 放大原则和方案

### 2.1 放大原则

超细粉体材料制备过程中存在两种意义上的放大,一是维持在适当温度和浓度分布上放大装置,主要追求的是最终宏观结果与小试相当;二是在小尺度装置上合成的超细粉体材料,其物理形态和结构在材料制备的工业规模上得到实现。由于超重力机中传质过程主要在填料内进行<sup>[5]</sup>,因此在设备放大过程中,保持相同超重力水平下,应使填料类型、体积放大符合几何相似、运动学相似和动力学相似。

### 2.2 放大时可能出现的放大效应及解决方案

中试中的配料方式,控温方式,旋转床的形式都与小试不同,所以小试中提出的制备条件对中试产品晶型的影响可能不同。需要考察中试中的主要影响因素,并进行工艺改进。

## 3 中试实验

### 3.1 实验原料

氢氧化铝,工业级;氢氧化钠,工业级;二氧化碳,食品级;实验用水,自来水。

### 3.2 主要实验设备

超重力机; 配料釜 100 L; 压滤机; 干燥器。

### 3.3 中试流程

(1) 配料。在配料釜中加入一定量的水, 再加入已称质量的工业氢氧化铝, 搅拌加热。加热到一定

温度后, 投入称好的工业氢氧化铝, 继续搅拌加热至完全溶解, 维持沸腾约 30 min 后将溶液稀释到实验要求的浓度, 过滤后得到整体均匀、无悬浮颗粒的过饱和偏铝酸钠溶液。

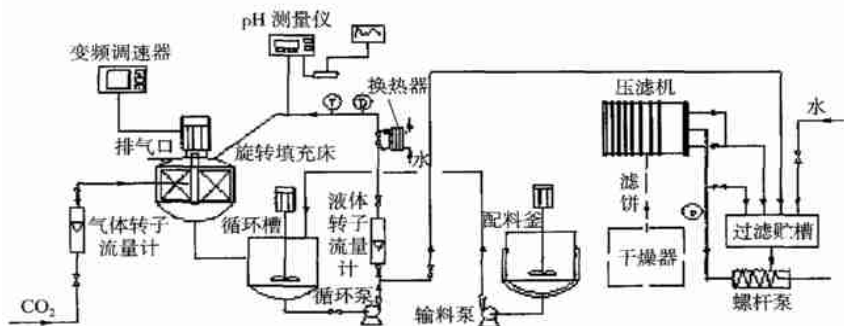


图 1 中试流程示意图

Fig. 1 Flow chart of pilot process

(2) 碳分。将配制好的过饱和偏铝酸钠溶液加入碳分循环槽中, 启动液体循环泵, 调节液体流量为一适当值, 通过调节板式换热器的冷却水量调节偏铝酸钠溶液温度为实验要求值。启动超重力机, 通过变频调速器调节旋转床转速。打开  $\text{CO}_2$  气体流量调节阀, 调节  $\text{CO}_2$  为适当值。反应中及时调节换热器冷却水量以保持反应温度在实验要求范围内。根据 pH 值在线检测仪测量值确定反应终点。反应结束后, 排料、洗涤、停各泵及超重机。

(3) 过滤。将碳分后的料液及第一次碳分系统洗涤液打入过滤槽, 启动板框压滤机过滤, 过滤完后用清水洗涤, 初次滤液回收备用, 其余滤液经处理达标后排放。

(4) 水热处理。将滤饼分散, 放入加有一定量自来水的反应釜中, 加热至  $80^\circ\text{C}$ , 维持此温度 1 h, 冷却, 过滤, 得滤饼。

(5) 干燥。根据需要, 将滤饼直接干燥或进行表面处理直接应用。

## 4 实验结果与放大效应分析

### 4.1 影响产物晶型的因素分析

4.1.1 偏铝酸钠溶液(SA)浓度对晶型的影响 在碳分沉淀过程中, SA 浓度的变化会对最终产物晶型产生影响, 生产拟薄水铝石过程中, 偏铝酸钠溶液的浓度对沉淀晶型的影响尤为显著(见表 1)。在保持气液体积流量比为 2, 反应终点  $\text{pH} = 10.5$ , 反应温度  $20^\circ\text{C}$  不变的情况下, 考察中试、小试过程中碳分

浓度对晶型的影响。

表 1 拟薄水铝石(PB)生产过程中偏铝酸钠溶液浓度对沉淀晶型的影响

Table 1 Effect of SA concentration on type of aluminum hydroxide in preparing pseudoboehmite (PB)

SA 浓度/(mol/L)	0.6	0.8	1.0	1.2	1.5
小试产物晶型	PB	PB	PB	PB	PB
中试产物晶型	PB	PB	PB	A	A+B

注: 无定形氢氧化铝; 拜耳石。

同小试相比, 中试生产拟薄水铝石的 SA 浓度范围变窄。原因: 随着偏铝酸钠溶液浓度的提高, 碳分前的稀释过程中水解产生的三水铝石含量上升, 中试采用的过滤介质(滤布)过滤效果不如小试(介质为双层滤纸), 致使过滤后的料液中三水铝石含量增加, 相当于给溶液提供了晶核, 加剧了高浓度下偏铝酸钠溶液的水解反应, 抑制了偏铝酸钠与二氧化碳直接中和反应, 从而使产物中三水铝石含量增多。经工艺改进, 在循环槽原料液入口增加一过滤器, 中试生产拟薄水铝石的 SA 浓度可提高到  $1.2 \text{ mol/L}$ 。

4.1.2 气液体积流量比对晶型的影响 图 2 是生产拟薄水铝石过程中, 在保持实验条件(SA 浓度  $1 \text{ mol/L}$ , 反应温度  $20^\circ\text{C}$ , 终点  $\text{pH} = 10.5$ ) 不变情况下, 小试和中试中气液体积流量比的变化与得到产物中三水铝石含量的关系。从图 2 可以看出, 气液体积比变化对小试与中试产物晶型的影响基本相同。当气液体积流量比为 1 时, 几乎得不到拟薄水

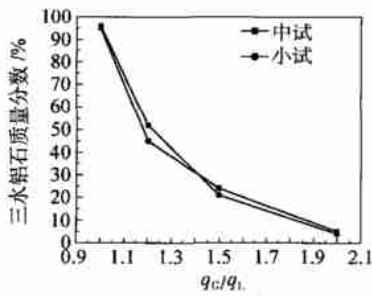


图 2 气液体积流量比对产物晶型的影响

Fig. 2 Effect of G/L ratio on the type of aluminum hydroxide in preparing PB

铝石,当气液体积流量比为 2 时,产物为拟薄水铝石。

4.1.3 反应温度对晶型的影响 图 3 为生产拟薄水铝石过程中,反应温度的变化与沉淀生成物中三

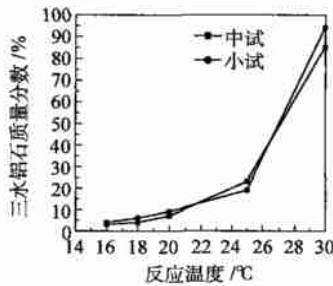


图 3 温度对产物晶型的影响

Fig. 3 Effect of temperature on type of aluminum hydroxide in preparing PB

水铝石质量分数的关系。可以看出反应温度变化对小试与中试产物晶型的影响基本一致,反应温度超过 25 时,随反应温度的增加,产物中三水铝石质量分数迅速增加,所以中试反应温度控制在(20 ± 2) 为宜。

4.1.4 反应终点 pH 值对晶型的影响 图 4,5 分别为小试、中试制备拟薄水铝石过程中,不同碳分阶段氢氧化铝沉淀晶型的 XRD 图。从图 4,5 可以看出中试与小试的沉淀规律基本一致。首先沉淀晶型为拜耳石。随着碳分深度的增加,沉淀晶型以拟薄水铝石为主,最终产物为拟薄水铝石。在碳分终点的产物中无拜耳石的特征衍射峰,这说明最初生成的拜耳石是很不稳定的,可认为是无定形三水氢氧化铝,这种无定形氢氧化铝在高 pH 值时很快老化生成拜耳石。但是,在反应过程随着碳分深度的增加,这种不稳定状态的氢氧化铝逐步向一定稳定晶型转化。对比图 4,5 中 pH = 10.5 的 XRD 图线,可以看出,小试制备的拟薄水铝石沉淀的衍射峰比中

试产品的衍射峰宽,峰高度不明显,这说明中试产品的结晶度要好于小试。

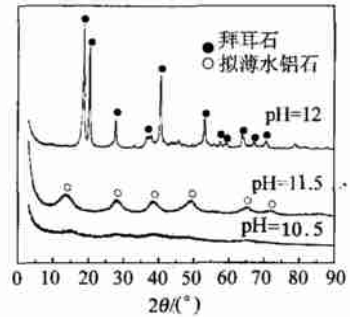


图 4 小试制备拟薄水铝石不同阶段沉淀的 XRD 图

Fig. 4 XRD of PB with different phase precipitations prepared at lab

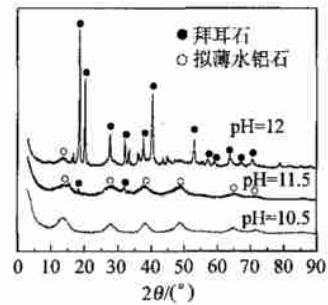


图 5 中试制备拟薄水铝石不同阶段沉淀的 XRD 图

Fig. 5 XRD of PB with different phase precipitations prepared by pilot process

### 4.2 中试、小试中 pH 值变化规律比较

图 6 为小试、中试碳分过程中 pH 值的变化规律。从图 6 中可以看出当反应条件(SA 浓度,温度,

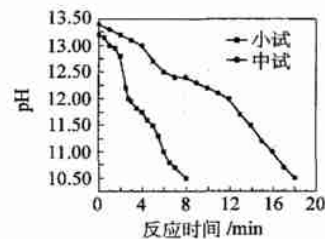


图 6 碳分过程中 pH 值的变化规律

Fig. 6 pH variation in carbonation

气液体积流量比,终点 pH 值)相同时,中试反应时间约为小试反应时间的 2 倍,这是因为,为了提高批生产量,中试放大过程中,气量、液量按比例放大 10 倍,而批处理量放大了 20 倍。由于偏铝酸钠溶液一次投入,浓度一定时,增加溶液体积即增加了反应物的量,所以在其他反应条件不变的情况下,反应时间延长。

图 7 为小试、中试碳分过程中 pH 值的变化率与时间的关系。图 7 中曲线波谷的位置对应的是相

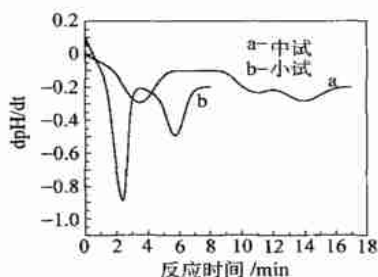


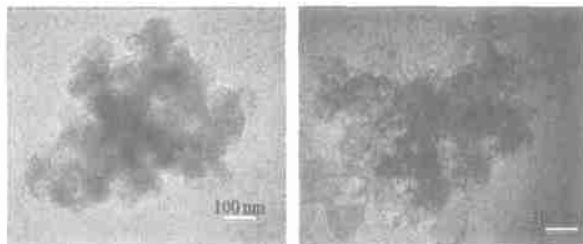
图 7 碳分过程中 pH 值的变化率与时间的关系

Fig. 7 dpH/dt variation with time in carbonation

邻区域中 pH 值变化率最快的点。它代表了碳分诱导期( $\text{CO}_2$  中和溶液中过剩  $\text{OH}^-$ ) 的结束, 偏铝酸钠分解、中和期的开始。从图 7 可以看出中试碳分过程中 pH 值变化率小于小试中 pH 值变化率, 并且中试 pH 值的变化率曲线中出现了三个波谷而小试中只出现了两个波谷。这也是由于中试放大过程中批处理量的放大倍数(20 倍)大于气、液流量的放大倍数(10 倍), 造成中试反应强度(单位时间原料反应掉的量与总量的比值)比小试偏低, 成核次数增多的结果。

#### 4.3 中试、小试产品的 TEM 对比

图 8 为小试、中试碳分产品的电镜照片。比较图 8a, 8b, 可以看出同小试相比, 中试碳分产品拟薄水铝石的纤维较粗大。这是因为中试过程中成核率低于小试, 另外中试反应时间长, 晶体成核后有着较为充裕的成长时间。

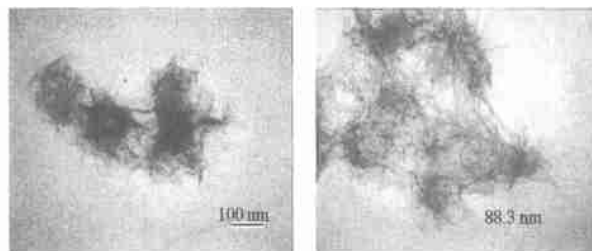


(a) 小试碳分产品 (b) 中试碳分产品

图 8 碳分产品 TEM

Fig. 8 TEM of product

图 9 为小试、中试制备的拟薄水铝石经水热(温度  $80^\circ\text{C}$ , 时间 1 h) 处理后的 TEM 照片。可以看出中试与小试碳分产品经水热处理后得到的拟薄水铝石相似, 均为直径约  $1 \sim 5 \text{ nm}$ , 长度为  $100 \text{ nm}$  左右的纤维状结晶。



(a) 小试拟薄水铝石

(b) 中试拟薄水铝石

图 9 拟薄水铝石 TEM

Fig. 9 TEM of pseudoboehmite

#### 4.4 中试产品的产率及原料的转化率

产品的产率及原料的转化率是决定产品生产成本的关键因素, 它决定了产品工业化的可行性。从表 4 中可以看出同小试相比中试产品收率略低, 这是由于中试设备规模大, 管线长而引起中间损失增大的原故。

表 2 小试及中试中原料转化率

Table 2 Conversion rates of raw materials in lab and pilot processes for preparing pseudoboehmite

	原料液 浓度 /(mol/L)	气液体 积流量 比	反应 时间 /min	氢氧化 铝转化 率/%	氢氧化 钠转化 率/%	二氧化 碳转化 率/%
小试	1.0	2	8	96.8	75.3	60
中试	1.0	2	18	92.7	72.8	56

#### 4.5 产能核算

生产拟薄水铝石, SA 浓度为  $1 \text{ mol/L}$  时, 反应的平均时间为  $18 \text{ min}$ , 超重力机的洗涤时间 ( $15 \text{ min}$  左右), 一个碳分周期约为  $33 \text{ min}$ , 因此每批 ( $80 \text{ L}$ ) 生产时间可定为  $1 \text{ h}$ 。按  $24 \text{ h/d}$ ,  $300 \text{ d/年}$  计算, 拟薄水铝石的产量  $32.8 \text{ t}$ 。

## 5 结论

(1) 经过小试、中试实验证明用超重力碳分法可制备不同晶型的纳米级氢氧化铝, 产品粒度规整、粒径分布窄。

(2) 同小试相比, 中试碳分时间长, 碳分产品纤维较粗大, 但水热处理后同小试产品的区别不大。

(3) 中试中生产拟薄水铝石的最佳条件: SA 浓度  $1 \text{ mol/L}$ , 气液体积流量比 = 2, 反应终点  $\text{pH} = 10.5$ , 反应温度  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

## 参 考 文 献

[1] 郭 奋, 张继尧, 陈建峰, 等. 旋转床-水热耦合法制备

- 改性氢氧化铝的研究[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(2):191 - 194
- [2] Chen Jian-feng, Shao Lei. Synthesis of nano-fibers of aluminum hydroxide in novel rotating packed bed reactor [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58:569 - 575
- [3] 杨清河,李大东.  $\text{NaAlO}_2\text{-CO}_2$  法制备拟薄水铝石规律的研究[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(4):59 - 63
- [4] 王星明. 超重力碳分制备纳米氢氧化铝[D]. [硕士学位论文]. 北京:北京化工大学, 1998
- [5] 刘 骥,陈建峰. 旋转填充床中微观混合实验研究[J]. 化学反应工程, 1999, 15(3):327 - 332

## Preparation of pseudoboehmite by carbonation in RPB through a pilot process

LI Zheng-gang WANG Dong-guang Guo Fen ZHANG Peng-yuan CHEN Jian-feng

(Key lab for Nanomaterials, Ministry of Education; Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Pseudoboehmite was prepared by carbonation in RPB through a pilot process. The operating conditions which influence the properties and morphology of PB in a pilot process were analysed, and the optimal reaction conditions for preparing pseudoboehmite were given. The results show that there is no obviously negative effect caused by scaling up the process for preparing pseudoboehmite.

**Key words:** high gravity method; pseudoboehmite; pilot process

(责任编辑 云志学)

## 下期预告

由八氯环四磷腈制备高弹性聚二乙氧基磷腈及其构象的研究  
抽油杆用 CF/VE 拉挤复合材料在酸性介质中的老化行为研究  
不同沉淀剂对铈锆复合稀土氧化物性能的影响  
高硅沸石中二元物系表面扩散系数的预测  
汽车用空气弹簧横向刚度的静态有限元分析  
CAN 总线通信系统的仿真  
2,6-萘二硫酚的合成及表征  
 $\text{C}_{60}$ 三氮杂桥衍生物计算数据的利用与结构确认  
HPLC 法测定阿司匹林经皮给药贴剂中阿司匹林的含量  
Sol-gel 法介孔  $\text{SiO}_2$  膜的制备工艺研究  
磷酸酯改性的环氧-聚氨酯丙烯酸酯 (PEUA) 的合成及性能  
旋转床填料内径向温度分布研究——实验分析  
苏丹 I 替代番茄红素和  $\beta$ -胡萝卜素标准品的研究

张 腾等  
于运花等  
阎忠君等  
张 舟等  
任彦莎等  
付秀霞等  
于景华等  
唐光诗等  
杜洪光等  
熊蓉春等  
李春旭等  
徐春艳等  
朱 艳等