

## 单质铝水解机理研究( )——结晶动力学分析

刘建良<sup>1,2</sup> 孙加林<sup>2</sup> 徐茂<sup>2</sup> 施安<sup>2</sup> 胡劲<sup>1,2</sup> 高勤琴<sup>2</sup>

(1.昆明理工大学 冶金学院,云南 昆明 650093;2.昆明贵金属研究所,云南 昆明 650221)

摘要:对单质铝水解过程进行了全过程监测,在反应的不同时段取样并对其进行XRD分析,以分析结果为依据,作者提出单质铝水解法制备高纯氧化铝工艺的实质为一反应结晶过程的观点。随后,作者运用溶液法结晶原理对检测数据进行了深入分析,分析后认为水解产物六方晶拜耳体是形成推动结晶发生所需过饱和状态的溶质相,从而从根源上找到了佐证上述观点成立的证据。

关键词:单质铝;水解;过饱和;结晶

中图分类号:O621.25\*6.5

文献标识码:A

文章编号:1008-5548(2005)02-0018-03

Research on Theory of Pure Aluminum Hydrolyzation( )—Analysis of Crystallizing Dynamics

LIU Jian-liang<sup>1,2</sup>, SUN Jia-lin<sup>2</sup>, XU Mao<sup>2</sup>,  
SHI An<sup>1</sup>, HU Jing<sup>1,2</sup>, GAO Qin-qin<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093; 2. Kunming Institute of Precious, Kunming 650221, China)

Abstract: A new method of preparing high-purity alumina is introduced. The process of hydrolyzation reaction was observed, sampled at different time and analysed the samples by XRD. According to the analysis, the authors put forward a viewpoint that this craft is a crystallization process. Then they analysed the experimental data further by the aqua crystallization theory, and concluded hexagonal bayerite become the supersaturation solution, which impulsed crystallization. This discovery proves above-mentioned standpoint. Key words: aluminium; hydrolyze; supersaturation; crystallize

高纯氧化铝粉体具有普通氧化铝粉体无法比拟的优越性能,广泛应用于绿色照明节能灯用三基色荧光粉、等离子体显示材料(PDP粉)、载体催化剂涂层、人工关节和骨骼、发光二极管衬底材料、人工晶体等高新技术新材料领域。

收稿日期:2004-08-18

第一作者简介:刘建良(1971-),男,硕士,高级工程师。

现阶段高纯 $Al_2O_3$ 的制备方法主要有溶胶-凝胶法、硫酸铝铵热解法、碳酸铝铵热解法、乙丙醇铝水解法等<sup>[1-4]</sup>。然而这些方法都不同程度的存在着成本高、工艺过程复杂、污染环境的缺点。本课题组发明了一种全新的高纯氧化铝制备工艺——单质铝水解法制备高纯氧化铝工艺<sup>[5,6]</sup>,该工艺流程短、成本低、无污染,为绿色环保型工艺。本文中以水解反应为着眼点,用溶液法结晶原理<sup>[7]</sup>对Al-H<sub>2</sub>O体系的结晶过程做出了解释。

## 1 实验

实验用原料为中铝集团贵州分公司特级(T<sub>0</sub>)精铝,其纯度见表1。

水解用纯水为自来水经四级反渗透加树脂交换后得到的去离子水,其电阻率12MΩ·cm。

将铝单质用特殊活化工艺活化,之后让其与去离子水在加热条件下反应。反应过程中按一定时间间隔取样,并对样品进行SEM、XRD分析,分析设备分别为ESEM测试仪和德国Bruker公司D8 advance X衍射仪。

表1 杂质元素分析

类别	成分及含量/%	杂质含量(10 <sup>-6</sup> )									
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Cu	Na	Co	S	Ni	K	Ca	Si	Mg
T <sub>0</sub>	99.996	6	6	3	1	5	1	3	5	10	8

## 2 结果与讨论

表2是不同反应时间所得样品的X衍射分析结果。

表2 样品物相组成

样品编号	反应时间/h	物相组成
1	0	Al
2	0.5	Al、六方晶拜耳体、斜方晶—水软铝石
3	1	Al、六方晶拜耳体、斜方晶—水软铝石
4		2Al、拜耳体、六方晶拜耳体、斜方晶—水软铝石
5		4Al、拜耳体、六方晶拜耳体、斜方晶—水软铝石
6		8Al、拜耳体、六方晶拜耳体、斜方晶—水软铝石
7	24	拜耳体、斜方晶—水软铝石、三斜晶诺三水铝石

由上表可以看出,纯Al-H<sub>2</sub>O体系的水解反应实质上为一结晶过程,该结晶过程可以用溶液法结晶理论加以解释。

溶液法结晶理论认为,发生在溶液中的结晶现象是溶解与析出的平衡过程。当溶质固相处于平衡状态时,我们称这样的溶液为饱和溶液。然而当溶液处于饱和状态时通常不发生析晶现象,只有在含有溶质量高于同一条件下饱和溶液所含溶质量的溶液中才发生结晶,这种溶液称为过饱和溶液,因此过饱和是溶液发生结晶的前提条件。一些学者将过饱和状态又进一步分为两种状态:一是可以在无晶核存在的条件下能自发析出晶体的“不稳过饱和”状态;另一种是不能自发结晶的“亚稳过饱和”状态。对应于这两种状态存在一条分界线,称为过溶解度曲线(图中虚线),它与溶解度曲线(图中实线)将溶液状态图分成了3个区域,如图1所示。

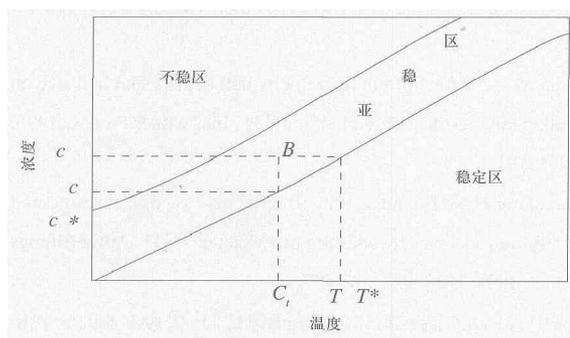


图1 溶液状态图

稳定区:即不饱和区,不可能发生结晶作用。

亚稳过饱和区:处于这个区域的溶液不会自发地发生结晶作用。如将籽晶放入处于亚稳区的溶液中,晶体就会在籽晶上生长。

不稳过饱和区:处于这个区域的溶液会自发地

发生结晶作用。

根据这一理论,结合本研究出现的自发成核结晶现象(见图2电镜照片),可以推断水解反应过程中的结晶行为是发生在不稳过饱和区,而且这种不稳定状态由于水解反应的剧烈进行而变得更为显著。然而,要使这种推断最终成立,还应该弄清是什么物质在溶液中形成了过饱和状态。

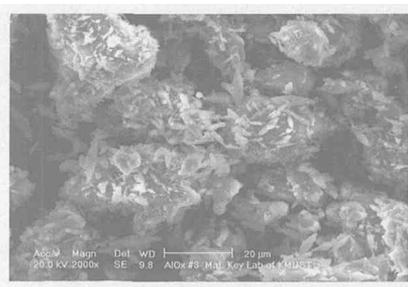


图2 样品SEM照片

作者分析大量实验数据后将目光锁定为六方晶系拜耳体,因为它具备了充当形成过饱和溶液溶质的基本条件。XRD分析表明,它是第一种结晶产物,其它的结晶产物都是在它生成之后才出现的。而且由反应过程中各物相的含量变化曲线图3还可以看到,反应进行8 h后该晶型的含量开始减少,而另外两种晶型氢氧化铝的含量开始显著增加。由以上现象可以推断六方晶系拜耳体是氢氧化铝晶体的亚稳相。而现有的研究成果证明与此类似的亚稳相水合物在同种物质的不同晶型中具有较大的溶解度,这对于形成结晶所需的过饱和条件至关重要。

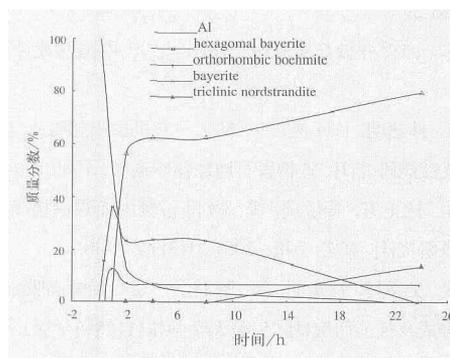


图3 反应过程中各种成分的百分含量

另外,反应过程中对体系pH值的监测发现,反应0.5~2 h时体系的pH值高达13,对应于这一时间段的样品中共有的物相除铝之外只有六方晶系拜耳体,由此可以推断此时该物相发生了离解,否则

溶液不可能具有如此高的pH值。这也证明该晶型的水合物就是形成过饱和溶液的溶质相。

## 3 结论

通过实验分析,作者认为单质铝水解制备高纯氧化铝的工艺其实质为一结晶过程。在这个结晶过程中,亚稳相的六方晶拜耳体为溶质相,正是由于它的溶解使得反应体系形成了过饱和溶液,而过饱和是溶液法结晶过程发生所必须具备的前提条件。

### 参考文献:

- [1] 张美鸽. 高纯氧化铝制备技术的进展[J]. 功能材料, 1993, 24(2): 187-191.  
 [2] Pradhan JK, Bhattacharya IN, Das. SC, et al. Characterisation of fine

polycrystals of metastable alumina obtained through a wet chemical precursor synthesis [J]. Materials Science and Engineering B, 2000, 77(2):185-192.

- [3] Ibrahim D M, Khalil T, Mostafa A A. Densification of alumina produced by urea formaldehyde sol - gel polymeric route [J]. Ceramics International. 1999, 25(3):273-280.  
 [4] Morinaga K, Torikai. T, Nakagawa K, et al. Fabrication of fine - alumina powders by thermal decomposition of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH) [J]. Acta Materialia, 2000, 48(18-19): 4735-4741.  
 [5] 郑福前, 刘建良, 谢明. 高纯超细氧化物粉末的制备 [P]. 中国专利: 991151070, 2003 - 09 - 17.  
 [6] 郑福前, 刘建良, 谢明, 邓忠民.  $Al_2O_3$ 超微颗粒制备. 新方法——活性铝粉的反应 [A]. 第四届全国超微颗粒学术研讨会论文集 [C], 1998.  
 [7] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术 [M]. 上册. 第二版. 北京: 科学出版社, 1997.  
 [8] 刘建良, 孙加林, 徐茂, 等. 单质铝水解机理研究 [I]: 水解反应发生原因分析 [J]. 中国粉体技术, 2005, 11(1): 4-6.

(上接第 14 页)

煅烧高岭土添加量 50% ;

(2) 最佳条件下, 复合材料吸蒸馏水倍率达 890 g/g, 吸生理盐水达 70 g/g;

(3) 扫描电镜图表明, 煅烧高岭土在复合材料中分散均匀。

### 参考文献:

- [1] 邹新禧. 超强吸水剂 [M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2001.  
 [2] 程丝. 高吸水性材料的复合化及进展 [J]. 合成技术及应用, 2002, (3): 26-29.  
 [3] 辛益军. 方差分析与实验设计 [M]. 北京: 中国财政经济出版社, 2002.  
 [4] 周锰, 林建明, 许承晃, 等. 粘土-有机树脂超吸水复合材料的制备及性能研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(4): 248-250.  
 [5] 林建明, 杨正方, 普敏莉, 等. 膨润土/聚丙烯酸钠盐高吸水性复合材料研究 [J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 427-430.  
 [6] 张英武, 吴季怀, 林建明, 等. 膨润土-聚乙烯醇高吸水性复合树脂的合成及性能研究 [J]. 集美大学学报(自然科学版), 2002, 7(3): 204-207.  
 [7] 林松柏, 林建明, 吴季怀, 等. 聚丙烯酸/绢云母超吸水性复合材料的合成与性能研究 [J]. 矿物学报, 2003, 23(1): 1-6.

(上接第 17 页)

### 参考文献:

- [1] Carty P, Metcalfe E, Annison W N. The optimization of the smoke suppressant and flame retardant properties of flexible PVC [J]. J Appl Polym Sci, 1990, 41: 901.  
 [2] 王建荣, 唐小勇, 欧育湘. 锡酸锌对软质聚氯乙烯的阻燃和抑烟作用 [J]. 中国塑料, 2003, 17(4): 77-78.  
 [3] 王长波, 李斌. 氧化亚铜和三氧化钨对 PVC 阻燃和抑烟作用 [J]. 化学与粘合, 2002, (3): 20-22.  
 [4] 郑水林. 粉体表面改性 [M]. 第二版. 北京: 中国建材工业出版社, 2003.  
 [5] Tuzun MA. Effect of pin tip velocity, ball density and ball size on grinding kinetics in a stirred ball mill [J]. Int J Miner Process, 1995, 43: 179-191.  
 [6] Husemann H K. Enhancing the effectiveness of dry ultrafine and classifying processes by addition of surfactant [J]. Aufbereitungstechnik, 1994, 35(8): 393-401.  
 [7] 裴秀中. 氢氧化铝超细粉体填料表面改性 [J]. 安徽工业大学学报, 2003, 20(2): 133-134.  
 [8] 李学锋, 陈绪煌, 周密. 氢氧化铝阻燃剂在高分子材料中的应用 [J]. 中国塑料, 1999, (6): 80-84.