

单质铝水解机理研究(I) : 水解反应发生原因分析

刘建良^{1,2}, 孙加林², 徐 茂², 施 安², 胡 劲^{1,2}, 高勤琴²

(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: 通常情况下, 单质铝很难与水发生化学反应, 利用专利技术可以用单质铝与纯水进行水解反应制备高纯氧化铝。文中肯定了单质铝具有较高的化学活性, 对铝发生钝化的原因进行了解释; 用液态金属的准晶体理论对急冷工艺活化后铝单质具有极高化学活性的原因进行了分析, 从内外因两个方面对单质铝能够与水发生水解反应的机制进行阐释。

关键词: 单质铝; 活化; 水解; 机理

中图分类号: O621.25*6.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2005)01-0004-03

Research on Mechanism of Pure Aluminum Hydrolyzation(I): Reason of Hydrolyzation Analysis

LIU Jian-liang^{1,2}, SUN Jia-lin¹, XU Mao¹,
SHI An¹, HU Jing^{1,2}, GAO Qin-qin¹

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

Abstract: Aluminum usually doesn't react with water. However, the patent technique can make aluminum react with water to prepare high-purity alumina powder. The principle of the patent technique are explained from two aspects. Aluminum has high activity, and the factors why passivation occur to aluminum are explained. The reasons why the activated aluminum has high chemical activity are analysed through the quasi-crystal theory of the liquid metal.

Key words: aluminium; activation; hydrolyze; mechanism

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。它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。

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^[1~4]。这些方法都不同程度地存在着成本高、工艺过程复杂、污染环境的缺点。昆明贵金属研究所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^[5,6], 该工艺流程短、成本低、无污染, 为清洁环保型工艺。

然而, 材料工作者都知道, 铝氧化生成的氧化物薄膜极为致密, 会阻碍反应物之间的接触, 从而使得化学反应难以继续进行。那么, 单质铝水解工艺是如何实现水解反应的? 笔者将以长期的工作积累, 首次对该工艺中纯 $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ 体系发生的水解反应的原因进行详细解释。

1 实 验

实验用原料为中国铝业集团贵州分公司特级(T_0)精铝, 其化学分析如表1。

表1 杂质元素分析

类别	成分及含量 /%	杂质含量 / $\times 10^{-6}$									
	Al_2O_3	Fe	Cu	Na	Co	S	Ni	K	Ca	Si	Mg
T_0	99.996	6	6	3	1	5	1	3	5	10	8

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 $\geq 12\text{M}\Omega$ 。

以特殊工艺将上述精铝活化, 对活化铝单质进行比表面积分析, 分析设备为 ASAP-2000 型比表面测试仪。

2 结果与讨论

研究发现, 经活化的铝单质能与去离子水发生剧烈反应生成氢氧化铝, 其转化率可高达 96%。下面, 将着重对水解反应发生的原因进行分析。

2.1 水解反应发生的内因

铝能发生水解反应的内因在于其具有较高的化学活性, 这由铝元素在元素周期表中的位置不难看出。

然而, 事实上铝是一种抗蚀性较佳的金属材料, 马龙翔^[7]对上述现象的原因给出了解释。他认为这

收稿日期: 2004-08-11

第一作者简介: 刘建良(1971-), 男, 硕士, 高级工程师。

与金属表面形成的氧化膜关系密切,氧化膜的致密程度直接制约了反应物是否能向金属内部扩散,也就最终决定了化学反应能否继续进行。他还进一步给出了计算氧化膜致密程度的公式:

$$\text{密实程度} = \frac{\text{氧化膜分子体积}}{\text{生成氧化膜所消耗金属体积}} = \frac{\frac{W}{D}}{\frac{\omega}{d}} = \frac{Wd}{\omega D}$$

式中, W 表示金属氧化物的分子量; ω 为金属的原子量; D 为氧化膜的密度; d 为金属密度。根据以上公式,计算可得铝的氧化物薄膜致密程度为1.21,这远高于镁的0.79。

所以,要使铝单质能与水发生水解反应,其首要条件就是要避免致密氧化膜的生成。为实现以上目的,可以采用多种方法来消除致密氧化膜的影响,但以本专利技术所使用的活化工艺最为有效,且也最适合于工业化生产。

2.2 水解反应发生的外因

活化处理是使单质铝与水发生水解反应的外因,其机理与快速凝固技术有关。E. Γ. 席维德柯夫斯基^[8]对液体金属的结构进行了阐述。他认为熔融金属即液态金属原子排列的配位与晶体中所具有的原子排列配位相似。然而,在液体中,在某一任意取定的原子附近才显示出原子排列的有序性,随着远离该原子,这种有序性消失,相隔几个原子间距时原子排列就变成无序的了。因此,我们说液体中存在着近程有序结构,液体的局部结构是近乎液体原始的晶体的,但是各个这样的“准晶区”就其定向排列来说与理想晶体却不是彼此对应的。

随着液体温度的升高,液体原有晶体的结构愈疏松,液体结构的形式可能经历的变化愈显著。对于在固态具有紧密垒迭结构的物质来说,该结构的形式有可能遭到完全破坏。另外,在温度升高的过程中,原先存在于固态结构中的游动质点(这种质点在金属固态的界面附近,一般说来在结构的缺陷附近产生的数目最多)的浓度有着靠自扩散沿液体的整个微观容积趋于均一的趋势。而且,可以肯定地说,随着温度的提高下列两个过程可能同时进行:处于随机游动状态的质点的数目增多以及液体准晶体的近程序结构形式发生变化。

在本文中采用的活化工工艺里,液态金属铝一般过热 200~300 °C。根据上述,可以肯定在铝液中存在着近程有序而远程无序的准晶体结构,且其中均匀地存在着大量能量较高的游离质点。在快速凝固过程中,冷却速率甚至高达 107 K/s,因此活化后的单质铝中将部分保留上述准晶体结构和大量的游离质点,形成非平衡态晶体或准晶相。这种非平衡态晶体或准晶相具有较高的自由能,其在热力学上是不稳定的,它与单质铝本身具有的较高化学活性共同作用推动了水解反应的进行。

另外,还有一点必须说明,活化处理后的单质铝为粉末状,其粒径仅有 20~30 μm,因此具有较高的表面能,这也是推动水解发生的重要原因之一。而且,大量新表面的形成使得原有致密氧化薄膜遭到破坏,使其对化学反应的制约作用完全失效。而水解生成的水解产物在铝粉表面发生沉淀是水解产物的结晶过程,该过程与铝的一般氧化过程有所区别,后者是“原位”化学反应,生成的是连续氧化物薄膜,而前者是溶解与析出的平衡过程,生成物为一个一个细小不连续晶粒,因此在水解过程中不会产生阻碍作用(除非不当工艺导致析出晶粒产生壳形包覆),这是水解反应得以持续进行的根本原因。

3 结 论

本专利技术采用单质铝与水发生水解反应以制备高纯氢氧化铝是一项专利技术。水解反应得以发生的原因在于单质铝本身具有较高的化学活性。而活化处理在单质铝中形成了非平衡态晶体或准晶相,这种非平衡态晶体或准晶相具有较高的自由能,其在热力学上是不稳定的,这是水解反应发生的关键原因之一。活化后的单质为粉末状,其具有较高的表面能,这也是水解反应发生的重要动力。

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.

颗粒制备

- [3] Ibrahim DM, Khalil T, Mostafa AA. 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 α -powders by thermal decomposition of ammonium carbonate 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, 等. 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] 马龙翔. 铝及铝合金的熔炼与铸造[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1959.
- [8] 席维德柯夫斯基 EF. 熔融金属的粘滞特性, 熔融金属的液体动力学[A]. 苏联第一次铸造过程理论会议文集[C], 北京: 科学出版社, 1964.

信息之窗



第七届 3R — 循环经济国际会议及工业展览会 (R'05)

由中国科学院 (CAS)、国家环境保护总局 (SEPA) 和瑞士工程院 (SATW) 联合主办的第七届 3R- 循环经济国际会议及工业展览会 (7th World Congress on Recovery, Recycling and Re-integration (with Exhibition) — R'05) 将于 2005 年 9 月 25 ~ 29 日在北京召开。国家环境保护总局局长解振华担任会议名誉主席, 中国科学院副院长李静海院士担任会议主席。

1993 年在瑞士日内瓦召开了首届“3R 国际会议及工业展会”, 又相继于 1995 (瑞士)、1997 (瑞士)、1999 (瑞士)、2000 (加拿大)、2002 (瑞士) 召开该系列会议。本届会议是首次在亚洲举办, 会议主题是 3R- 循环经济, 会议专题/领域包括: 资源管理与环境保护政策, 化石资源/能源的综合利用, 矿产及冶金工业过程, 再生资源及新能源, 废弃物 (包括电子废弃物) 回收及循环利用, 绿色工业过程, 工业循环经济等。

大会将邀请来自美国、日本、欧洲及国内的著名专家学者做高水平的特邀报告, 论文交流和成果展示将采用主题报告、分会报告、墙报等形式进行。

欢迎投稿及参加会议。R'05 国际学术委员会将推荐部分优秀会议论文在国际、国内期刊发表。

本次会议将同时举办资源—生态—环境工业技术展览会, 欢迎各相关公司和企业参加展览。详情请关注会议网站。

联系地址: 北京市海淀区中关村北二条 1 号中国科

学院过程工程研究所会务组

邮 编: 100080 联 系 人: 张锁江 张香平

联系电话: 010-82627080, 62550850

传 真: 010-82627080

E-mail: r05@home.ipe.ac.cn

网 址: <http://www.ipe.ac.cn/R05/>,

<http://www.R05.org/>

相关链接



第五届 3R—资源管理国际会议 (R'2000) 于 2000 年 6 月 5~9 日在加拿大多伦多召开, 这是 3R 国际会议首次在欧洲以外的城市召开。本届会议重点解决资源管理方面诸如废弃物、原材料、环境因素及能源等问题。会议还讨论了全球范围内能源、大气、水、废弃物及土地资源的管理等问题。



第六届 3R—资源管理国际会议 (R'02) 于 2002 年 2 月 12~15 日在瑞士日内瓦召开, R'02 的主题是关于资源管理和资源回收利用的科学与技术, 以及相关的环境、经济、政策、社会和技术内涵, 重点议题是: 资源回收与利用技术; 对于废弃物及自然资源的不同管理方式对生态环境的影响; 生态环境的开发; 经济可行性; 社会认可度; 环境行为的心理因素; 对由环境引发问题的交流。