

· 环境矿物学 ·

# 水和水蒸气辅助粗晶三水铝石转化为勃姆石的 机制研究

陈 博<sup>1</sup>, 陈小明<sup>1</sup>, 蒋学鑫<sup>2</sup>

(1. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093;  
2. 安徽壹石通材料科技股份有限公司, 安徽 蚌埠 233400)

**摘 要:** 在 165℃、175℃、185℃ 和 195℃ 的温度条件下, 对水热处理前和处理后的粗晶三水铝石样品分别进行了 XRD 分析和 SEM 表征, 研究了粗晶三水铝石在水蒸气 and 热水中转变成勃姆石的相变过程。结果表明, 水热条件下粗晶三水铝石转化成勃姆石的过程受控于溶解-再沉淀机制, 而并非是通常认为的固体状态下的转变; 相对于在热水中, 水蒸气环境可以加速三水铝石向勃姆石的转化; 所形成的勃姆石的粒径(4~7 μm) 明显比前驱体三水铝石的粒径(120~200 μm) 要小得多, 表明可以利用粗晶三水铝石生产微晶勃姆石。在转化过程中, 勃姆石微晶首先生长在水铝石的晶体表面上, 通过控制反应温度和反应时间, 可形成壳层为勃姆石、壳下为三水铝石的具有双层结构的铝的氢氧化物颗粒, 也有可能形成具有中空结构的勃姆石集合体颗粒。

**关键词:** 粗晶三水铝石; 勃姆石; 溶解-结晶; 水蒸气

中图分类号: P571; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)06-1197-06

## The transformation mechanism of the macrogranular gibbsite to boehmite assisted by water and water vapor

CHEN Bo<sup>1</sup>, CHEN Xiao-ming<sup>1</sup> and JIANG Xue-xin<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Anhui Electronic Stone Material Technology Co., Ltd., Bengbu 233400, China)

**Abstract:** The transformation of well-crystallized macrogranular gibbsite to boehmite has been studied by hydrothermal method, at 165℃, 175℃, 185℃ and 195℃ for 12 h, respectively. Samples have been characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) before and after autoclaving. The transformation of gibbsite to boehmite is a dissolution-precipitation mechanism, rather than a solid-state process. The rate of transformation of gibbsite to boehmite in water vapour was faster than the rate in water. The size of obtained boehmite crystal (4~7 μm) reduced to thirtieth of the macrogranular gibbsite (120~200 μm), indicating that well-crystallized macrogranular gibbsite can be used to produce particulate boehmite. Because boehmite firstly crystallized on the outside surface of gibbsite particles during the period of gibbsite to boehmite, which keep the pseudomorphism of gibbsite particles with the double-layer structure, the hydroxide particles of aluminum were obtained by controlling the temperature and reaction time. Moreover, the hollow particles of boehmite aggregation were perhaps formed.

**Key words:** macrogranular gibbsite; boehmite; dissolution-precipitation; water vapor

**Fund support:** National Natural Sciences Foundation of China (U1501231)

收稿日期: 2021-02-11; 接受日期: 2021-06-03; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1501231)

作者简介: 陈 博(1981-), 男, 博士研究生, 矿物岩石矿床专业, 研究方向: 矿物材料, E-mail: cbsnju@126.com。

网络首发时间: 2021-07-29; 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/11.1966.P20210728.1626.002.html>

我国是全球铝土矿消耗最大和氧化铝生产最多的国家(潘昭帅等, 2019), 全球 90% 以上的铝土矿资源用来生产氧化铝, 在非金属行业主要用于生产耐火材料(许斌, 2018), 而在高新技术行业的应用还没有得到足够重视。

勃姆石是一种重要的无机材料, 同时也是许多氧化物材料的原料(Mathieu *et al.*, 2007), 被广泛地用作塑料的填料、阻燃剂、催化反应的表面活性剂、水处理等产品(Panasyuk *et al.*, 2010), 特别是作为阻燃、导热和储能材料, 近年来在集成电路、锂离子动力电池、电线电缆等产品上得到了很好的应用(王碧武等, 2013)。为了提高安全性能, 在锂离子动力电池的重要组件聚烯烃隔膜的单面或双面涂布  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、勃姆石等无机陶瓷材料可以显著提高聚烯烃隔膜的耐高温性能(张鹏等, 2021)。

通常采用金属的无机盐(张敏等, 2016)、有机盐(胥焕岩等, 2009)、无机盐+有机盐(娄三钢等, 2018)作为合成金属氧化物或氢氧化物的金属来源, 通过液相化学反应法、溶胶-凝胶法(曾成华, 2006)、固相合成法(李纲等, 2007)等方法制作具有特殊功能的矿物材料。针对勃姆石的合成, 已有大量研究表明, 在空气中(Wang *et al.*, 2006)或者在密闭容器中热处理(Mishra *et al.*, 2000), 包括在水热条件下(Panda *et al.*, 2006), 勃姆石可直接由三水铝石  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  经相变形成。然而, 作为铝土矿的主要成分之一, 三水铝石的相变数据在文献中并不完整, 而且有很大争议。譬如, Panasyuk 等(2010)研究了三水铝石在 200 和 250℃ 水和水蒸气中的相变, 认为三水铝石转变成勃姆石的过程是一种固体状态过程。Candela 和 Perlmutter(1992)研究了在蒸气压从 100 到 3 200 Pa、温度范围从 175℃ 到 205℃ 条件下, 粒径分别为 38 和 180  $\mu\text{m}$  的粗晶三水铝石向勃姆石的转化, 发现该转化过程是在固体状态下进行的, 核晶勃姆石生长与所产生的水蒸气向颗粒表面逃逸有关。Lopushan 等(2007)观察到, 在空气中煅烧三水铝石, 其表层发生非晶化作用并出现气孔和热分解产物的假像三水铝石, 认为三水铝石的相变是通过局部化学的固相反应机制完成的; 而在水蒸气条件下, 三水铝石晶体的分散性和勃姆石晶体的活化生长表明三水铝石转化为勃姆石的相变作用是通过一种溶解-沉淀机制实现的。由此看来, 三水铝石向勃姆石的转化机制还存在争议, 迄今为止的文献资料对于这一科学问题还没有形成共识。

由于当代高新技术行业应用对勃姆石或以其作为原料的氧化铝材料的形貌和颗粒尺寸有十分严格的要求(Alemi *et al.*, 2012), 而查明三水铝石-勃姆石的转化机制, 对其形貌和颗粒大小的控制有着十分重要的理论意义和实用价值, 因此本研究以氧化铝厂大量而廉价的三水铝石作为原料, 通过水热方法, 在不同温度条件下, 实施粗晶三水铝石-勃姆石的转化, 为阐明这一科学问题提供更多实验依据。

## 1 实验方法

原料粗晶三水铝石购自中国铝业公司, 粒径在 120~200  $\mu\text{m}$  之间, 化学组成为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (59.30%)、 $\text{Na}_2\text{O}$  (0.09%)、 $\text{SiO}_2$  (6.63%)、 $\text{CaO}$  (0.02%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.01%)、 $\text{K}_2\text{O}$  (0.01%)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (0.01%)、 $\text{P}_2\text{O}_5$  (0.01%), 在 960℃ 时烧失量为 33.93%。实验用水为 18 M $\Omega$ -cm 去离子水。不锈钢反应釜容积 100 mL, 内衬聚四氟乙烯。

样品制备方法有蒸汽辅助结晶法和水热处理法两种。蒸汽辅助结晶法具体步骤为: 称取 5 g 三水铝石, 放入聚四氟乙烯的烧杯中, 在反应釜中注入 10 mL 去离子水, 然后将烧杯放入反应釜内, 盖紧釜盖放入烘箱。在 165℃、175℃、185℃ 和 195℃ 的温度条件下, 进行 4 次实验, 分别恒温 12 h。待样品冷却后保持 105℃ 烘干 4 h。水热处理法的步骤与蒸汽辅助结晶法的区别在于, 样品直接放进含有 10 mL 去离子水的反应釜中, 温度和恒温时间不变, 因样品浸泡在水中, 反应结束后, 用离心机进行固/液分离, 烘干温度和时间同蒸汽辅助结晶法。

SEM 分析在南京大学环境材料与再生能源研究中心的美国 FEI 公司的 Nova NanoSEM 230 型热场发射的扫描电子显微镜上完成, 电子束加速电压为 15 kV, 工作距离(WD)为 5.0 mm, 在进行样品形貌观察时, 电子束的束斑参数使用 3.0 以获得高的分辨率。

XRD 分析在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室的 RigakuD/MAX-3A 型 X 射线衍射仪上完成, 采用 Cu 靶 Ka 射线源( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ), 光管电压为 40 kV, 电流为 20 mA, 扫描单位计数时间 0.3 s, 扫描步进角 0.02°, 扫描范围为 10°~80°。得到的 X 射线衍射图谱分别与三水铝石标准的衍射图谱(JCPDS Card 74-1775)和一水软铝石的标准衍射图谱(JCPDS Card 21-1307)进行比对, 从而进行物

相识别。

## 2 实验结果

### 2.1 蒸汽辅助结晶法

原料粗晶三水铝石颗粒呈晶簇状结构,由假六方柱状晶体构成(图 1a)。在 165℃ 水蒸气中停留了 12 h 后,XRD 分析结果表明三水铝石开始转化,在其图谱上出现了勃姆石的衍射峰(图 1d)。在 SEM 图像上,可见少量勃姆石微晶,呈平行四边形的板状晶体,生长在三水铝石的晶体表面上(图 1b、1c)。

为了揭示三水铝石转化为勃姆石的相变过程,在水蒸气环境和停留时间不变的条件下,又提高处理温度,以研究其相变特征。XRD 分析结果显示,当温度提高到 175℃ 时,勃姆石的特征衍射峰强度比 165℃ 时大得多,几乎完全转化成了勃姆石,但仍存在微弱的三水铝石的特征衍射峰(图 2c),说明三水铝石尚未完全转化成勃姆石。从 SEM 图像上可见,呈晶簇状的三水铝石颗粒呈菜花状(图 2a),表层形成了大量呈平行四边形的板状勃姆石晶体(图 2b)。由此现象推测,颗粒的内部尚存在还没有消解掉的三水铝石。

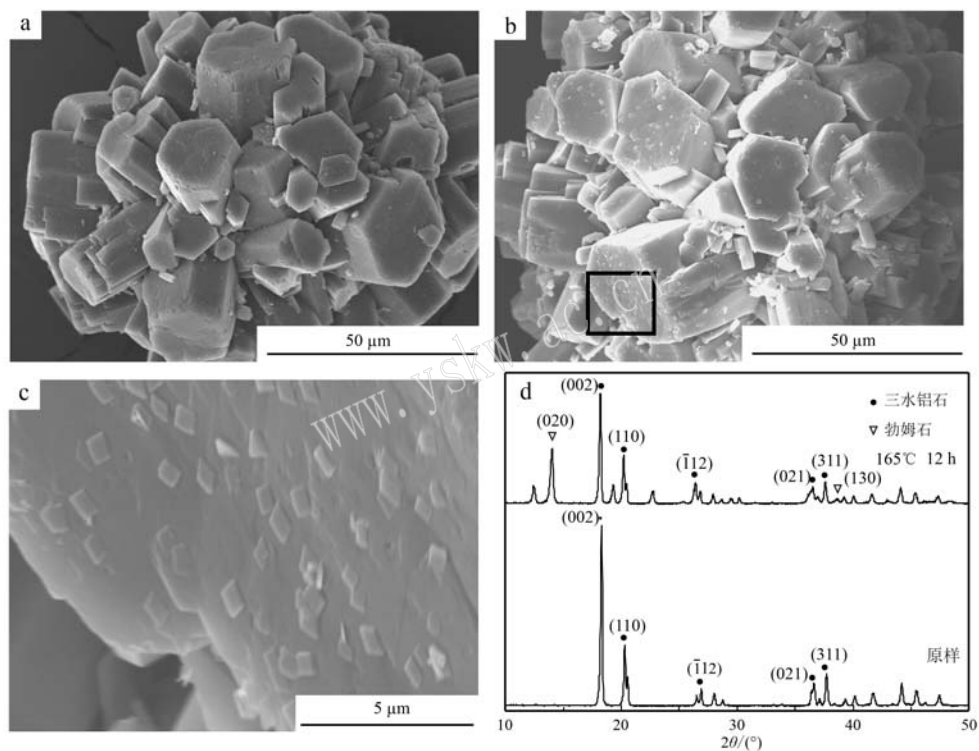


图 1 三水铝石样品(a)及其在 165℃ 水蒸气中停留 12 h 后的 SEM 图像(b,c)和 XRD 图谱(d)  
Fig. 1 SEM image of gibbsite (a), SEM images (b and c) and XRD pattern (d) of gibbsite autoclaved in water vapor at 165℃ for 12 h

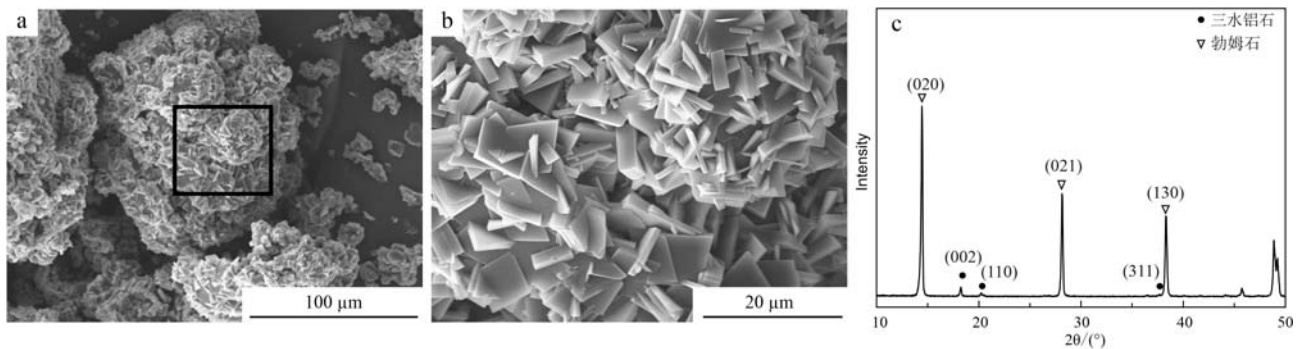


图 2 三水铝石样品在 175℃ 水蒸气中停留 12 h 后的 SEM 图像(a,b)和 XRD 图谱(c)  
Fig. 2 SEM images(a, b) and XRD pattern(c) of gibbsite sample autoclaved in water vapor at 175℃ for 12 h

三水铝石在 185℃ 水蒸气处理 12 h 后,完全变成了勃姆石(图 3c),但仍保持着三水铝石颗粒的

假像,表面出现许多孔洞,其内部则出现更大的洞穴(图 3a、3b)。

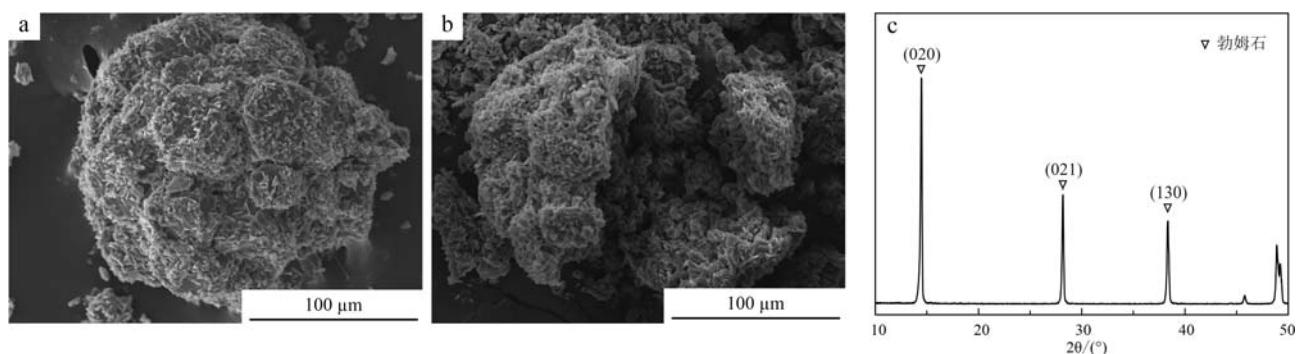


图 3 三水铝石样品在 185℃ 水蒸气中停留 12 h 后的 SEM 图像和 XRD 图谱

Fig. 3 SEM images and XRD pattern of gibbsite sample autoclaved in water vapor at 185℃ for 12 h

a—样品在 185℃ 水蒸气中停留 12 h 后保持三水铝石颗粒假像,SEM; b—样品在 185℃ 水蒸气中停留 12 h 后被压碎后,SEM; c—样品在 185℃ 水蒸气中停留 12 h 后, XRD

a—SEM image of sample keeping the pseudomorphism of gibbsite particle in water vapor at 185℃ for 12 h; b—SEM image of broken sample keeping the pseudomorphism of gibbsite particle in water vapor at 185℃ for 12 h; b—XRD pattern of sample at the same conditions

## 2.2 水热处理法

为了进一步探讨三水铝石转化成勃姆石的机制,又对其进行了水热处理。分析结果表明,在 165℃ 的热水中停留 12 h 后,只是在其(001)晶面上,隐约可见几颗勃姆石微晶(图 4a、4b)。当温度升高到 175℃ 处理 12 h 后,呈平行四边形板状的勃姆石微晶开始在三水铝石颗粒的晶面上大量形成(图 4c、4d)。勃姆石的颗粒数量和分布特征如同在 165℃ 水蒸气停留 12 h 的情况相似。

在 185℃ 水中处理 12 h 后,三水铝石完全转化成了勃姆石(图 4f),生成的勃姆石微晶聚合在一起,保持着三水铝石颗粒假像,可见颗粒表面出现了一些针孔(图 4e)。在 195℃ 水中处理 12 h 后,与在 185℃ 水中处理 12 h 相比,三水铝石颗粒上发育了大量溶洞,生成的勃姆石集合体具有网状结构(图 4g、4h)。

## 3 讨论

前述实验结果表明,在 165℃、175℃、185℃ 和 195℃ 分别停留 12 h 的条件下,不管是通过水蒸气还是热水辅助,三水铝石转化成勃姆石的过程都是:勃姆石首先成核在三水铝石晶体的表面,形成微晶勃姆石(图 1b、1c,图 4c、4d);然后,勃姆石继续成核并不断生长发育,形成大量自形板状晶体,包裹着三水铝石颗粒(图 2a、2b)。该过程表明,三水铝石转

化成勃姆石的过程不是 Panasyuk 等(2010)认为的固相状态过程,而应该是借助于水和水蒸气作用,三水铝石不断溶解和勃姆石逐渐结晶的过程,与 Lopushan 等(2007)的研究结果一致。在三水铝石尚未完全转化成勃姆石时,三水铝石颗粒内部应该有未消解掉的三水铝石。当三水铝石完全转化成勃姆石时,在后者颗粒的内部会形成溶洞。

Lopushan 等(2007)研究了三水铝石在空气和水蒸气中转化成勃姆石的相变过程,认为三水铝石向勃姆石的水热转化受控于溶解-再结晶作用,该作用包括给定的热力学条件下非平衡相三水铝石晶体的溶解、晶格离子的形成并增生在平衡相勃姆石的晶核上。此外,Tsuchida(2000)研究了三水铝石在水中向勃姆石的转化,发现在 200℃ 时反应 2 h 后,反应溶液<sup>27</sup>Al NMR 波谱表明,Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>含量为 79.9×10<sup>-6</sup>,6 h 后显著增加,说明三水铝石在水热条件下是可以被溶解的,形成了 Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>。

勃姆石选择性地在水三铝石颗粒的外表面上结晶,并且三水铝石颗粒随着转化成勃姆石的程度提升,孔洞随之发育并逐渐增大,这些现象均表明流体(水或水蒸气)可以通过三水铝石的晶面、解理面和裂隙面溶解 Al(OH)<sub>3</sub>,形成 Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>。当流体中的 Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 达到过饱和时,勃姆石开始结晶,以三水铝石的晶面作为成核的基点,在其晶面上逐渐成长壮大。推测三水铝石的晶面上可能存在结晶缺陷,导

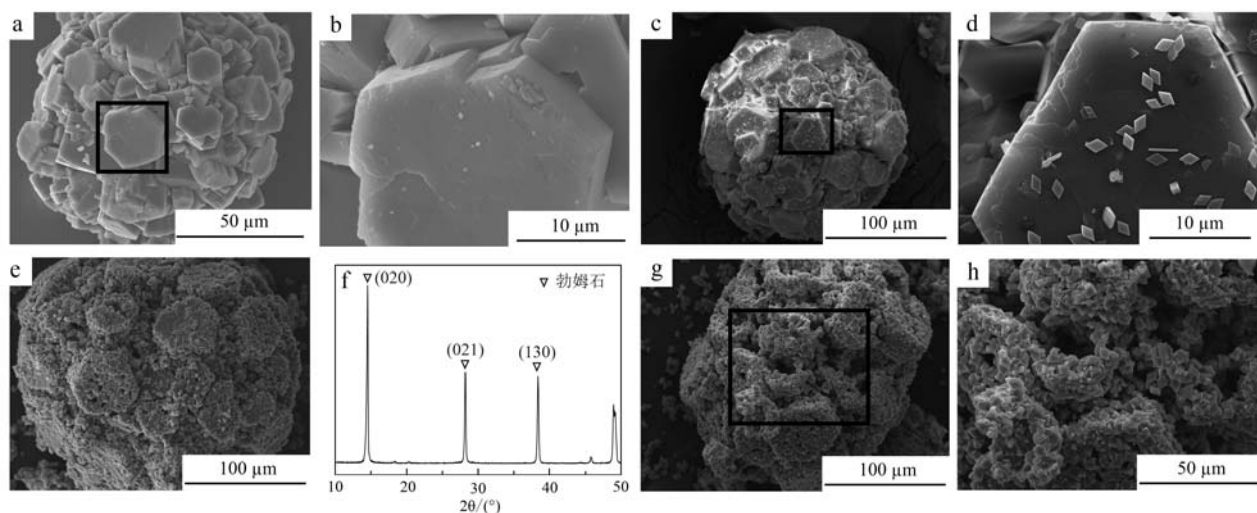


图4 三水铝石样品分别在165℃、175℃、185℃和195℃水中停留12 h后的SEM图像和在185℃停留12 h后的XRD图谱

Fig. 4 SEM images of gibbsite sample autoclaved in water at 165℃, 175℃, 185℃ and 195℃ respectively for 12 h and

XRD pattern of gibbsite sample autoclaved in water at 185℃ for 12 h

a,b—在165℃水中停留12 h后样品的SEM图像; c,d—在175℃水中停留12 h后三水铝石(001)晶面上勃姆石微晶的SEM图像; e—在185℃水中停留12 h后勃姆石集合体呈三水铝石颗粒假像的SEM图像; f—在185℃水中停留12 h后原料的XRD图谱; g,h—在195℃水中停留12 h后样品颗粒具有网状结构的SEM图像

a, b—SEM images of gibbsite sample with few boehmite in water at 165℃ for 12 h; c, d—SEM images of boehmite on the (001) crystal face of gibbsite in water at 175℃ for 12 h; e—SEM image of sample keeping the pseudomorph of gibbsite particle in water at 185℃ for 12 h; f—XRD pattern of sample autoclaved in water at 185℃ for 12 h; g, h—SEM images of sample autoclaved in water at 195℃ for 12 h with net structure

致形成了勃姆石晶核,以其作为种晶,诱发了勃姆石优先在三水铝石外表面上的结晶作用。当三水铝石不断溶解消耗殆尽时,就形成了保持其假像、完全由勃姆石构成的疏松多孔甚至中空的颗粒。

在水蒸气和水,粗晶三水铝石转化成勃姆石,后者的颗粒尺寸比前者小得多(120~200 μm)。SEM图像表明,当三水铝石完全转化成勃姆石后,勃姆石粒度在4~7 μm之间,相当于原料三水铝石的1/30。因此,粗晶三水铝石能被用于生产微晶勃姆石。

## 4 结论

(1) 在水和水蒸气条件下,粗晶三水铝石相变成勃姆石的过程受控于溶解-沉淀机制,并不是固体状态下的变化。相对于在热水中,水蒸气环境可以加速三水铝石向勃姆石的转化,而且工艺简单,减少了固/液分离环节。

(2) 粗晶三水铝石转化为勃姆石后,后者的粒径约4~7 μm,约相当于粗晶三水铝石粒径(120~200 μm)的1/30,粗晶三水铝石可以用来生产微晶

勃姆石。

(3) 在粗晶三水铝石转化成勃姆石过程中,勃姆石优先在三水铝石颗粒的外表面生长,通过控制相变的温度和处理时间,可以获得壳层为勃姆石、壳下为三水铝石的具有双层结构的产品,也可以获得完全由勃姆石构成的具有中空特征的颗粒,拓宽了氢氧化铝材料的应用领域。

(4) 粗晶三水铝石是氧化铝厂从铝土矿中提炼出来的量大而易于获取的产品,因此以其作为原料生产勃姆石具有重要工业价值。

## References

- Alemi A, Hosseinpour Z, Dolatyari M, *et al.* 2012. Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) nanoparticles: Hydrothermal synthesis, characterization, pH-controlled morphologies, optical properties, and DFT calculations[J]. *Phys. Status Solidi B*, 249(6): 1 264~1 270.
- Candela L and Perlmutter D D. 1992. Kinetics of boehmite formation by thermal decomposition of gibbsite[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31: 694~700.
- Li Gang, Zhang Qichun and Zhou Rujiang. 2007. Preparation of nano-

- crystalline cerium oxide with hexagonal tabular morphology by solid state reaction at room temperature[J]. *J. Mineral. Petrol.*, 27(3): 17~22(in Chinese).
- Lopushan V I, Kuznetsov G F, Pletnev R N, *et al.* 2007. Kinetics of phase transitions of gibbsite during heat treatment in air and in water vapor[J]. *Refract. Ind. Ceram.*, 48: 378~382.
- Lou Sangang, Yan Guoyin, Yang Ziqi, *et al.* 2018. Study of combustion synthesis and optical function of perovskite[J]. *J. Mineral. Petrol.*, 38(3): 7~11(in Chinese).
- Mathieu Y, Lebeau B and Valtchev V. 2007. Control of the morphology and particle size of boehmite nanoparticles synthesized under hydrothermal conditions[J]. *Langmuir*, 23: 9 435~9 442.
- Mishra D, Anand S, Panda R K, *et al.* 2000. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites[J]. *Mater. Lett.*, 42: 38~45.
- Pan Zhaoshuai, Zhang Zhaozhi, Zhang Zenan, *et al.* 2019. Analysis of the import source country of the bauxite in China[J]. *China Mining Magazine*, 28(2): 13~17(in Chinese).
- Panasuyk G P, Belan V N, Voroshilov I L, *et al.* 2010. Hydrargillite→boehmite transformation[J]. *Inorg. Mater.*, 46: 747~753.
- Panda P K, Jaleel V A and Devi S U. 2006. Hydrothermal synthesis of boehmite and  $\alpha$ -alumina from Bayer's alumina trihydrate[J]. *J. Mater. Sci.*, 41: 8 386~8 389.
- Tsuchida T. 2000. Hydrothermal synthesis of submicrometer crystals of boehmite[J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20: 1 759~1 764.
- Wang Biwu, Xi Long, Yang Hu, *et al.* 2013. The application study of boehmite in CCL[J]. *Printed Circuit Information*, (9): 13~15(in Chinese).
- Wang H P, Xu B G, Smith P, *et al.* 2006. Kinetic modelling of gibbsite dehydration/amorphization in the temperature range 823-923 K[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 67: 2 567~2 582.
- Xu Bin. 2018. Development strategy of bauxite industry in China under new circumstances[J]. *Light Metal*, (2): 6~8(in Chinese).
- Xu Huanyan, Liu Yu, Peng Mingsheng, *et al.* 2009. Crystal- and thermal-chemistry of cadmium-calcium hydroxyapatite solid solution whiskers synthesized by solution method [J]. *J. Mineral. Petrol.*, 29(2): 5~11(in Chinese).
- Zeng Chenghua. 2006. Composite template synthesis of mesoporous titania molecular sieve[J]. *J. Mineral. Petrol.*, 26(3): 6~19(in Chinese).
- Zhang Min, Zhang Peicong, Ni Shijun, *et al.* 2016. Experimental study of hydrothermal synthesis of  $\beta$ -FeOOH and removal of Cr(VI)[J]. *J. Mineral. Petrol.*, 36(3): 115~120(in Chinese).
- Zhang Peng, Peng Longqing, Shen Xiu, *et al.* 2021. Research progress in the functional separator for lithium-ion battery[J]. *Journal of Xiamen University(Nature Science)*, 60(2): 208~218(in Chinese).

### 附中文参考文献

- 李纲, 张其春, 周如江. 2007. 固相合成法制备六角薄板状  $\text{CeO}_2$  纳米晶[J]. *矿物岩石*, 27(3): 17~22.
- 娄三钢, 严国银, 杨紫淇, 等. 2018. 钙钛矿的燃烧合成与其光学功能研究[J]. *矿物岩石*, 38(3): 7~11.
- 潘昭帅, 张照志, 张泽南, 等. 2019. 中国铝土矿进口来源国国别研究[J]. *中国矿业*, 28(2): 13~17.
- 王碧武, 奚龙, 杨虎, 等. 2013. 勃姆石在覆铜板中的应用研究[J]. *印制电路信息*, (9): 13~15.
- 许斌. 2018. 新形势下我国铝土矿行业发展战略[J]. *轻金属*, (2): 6~8.
- 胥焕岩, 刘羽, 彭明生, 等. 2009. 镉-钙羟基磷灰石固溶体晶须的液相合成及其晶体化学与热力学研究[J]. *矿物岩石*, 29(2): 5~11.
- 曾成华. 2006. 介孔  $\text{TiO}_2$  分子筛的复合模板合成[J]. *矿物岩石*, 26(3): 6~19.
- 张敏, 张佩聪, 倪师军, 等. 2016.  $\beta$ -FeOOH 的水热法合成及其去除 Cr(VI) 实验研究[J]. *矿物岩石*, 36(3): 115~120.
- 张鹏, 彭龙庆, 沈秀, 等. 2021. 锂离子电池功能隔膜的研究进展[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 60(2): 208~218.