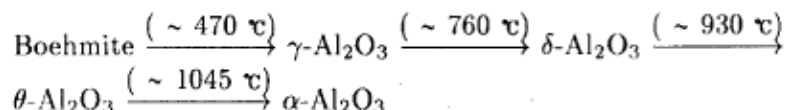


氧化铝的水热化学研究 III 薄水铝石脱水产物的再水合现象

叶 岗 李光辉 路春茂 张明海
(石油化工科学研究院, 北京 100083)

关键词: 氧化铝, 氧化铝水合物, 水热化学, 薄水铝石, 再水合现象, 晶相转变

关于拟薄水铝石 (Pseudoboehmite), α -三水铝石 (Gibbsite), 拜铝石 (Bayerite) 和诺水铝石 (Nordstrandite) 脱水产物的再水合现象在前面两篇文章中已作介绍^[1,2]. 本文用 XRD、SEM 方法, 考察了两种不同织构形态的薄水铝石 (Boehmite) 在 1000 °C 以下脱水产物的再水合现象. 据文献报导^[3], 薄水铝石的脱水相变过程和相变起始温度为:



有人研究了薄水铝石低温脱水产物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的再水合情况^[4], 但对于薄水铝石高温脱水产物的再水合情况则未见报导.

表 1 样品来源, 制备条件及晶相

Table 1 Source, crystal phases and preparation conditions of samples

Sample No.	Source, crystal phases and preparation conditions of samples
ACL-92-297	Reynolds Metals Co. Alumina and Ceramics Laboratory (U.S.A.)
BO-SD	The Research Institute of Shandong Aluminium Works
A-1	Calcination of ACL-92-297 at 600 °C, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
A-3	Calcination of ACL-92-297 at 960 °C, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
B-1	Calcination of BO-SD at 600 °C, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
B-2	Calcination of BO-SD at 850 °C, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
B-3	Calcination of BO-SD at 960 °C, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
A-1-h	Rehydration of A-1 at 170 °C for 132 h, Boehmite
B-1-h	Rehydration of B-1 at 170 °C for 132 h, Boehmite
B-2-h	Rehydration of B-2 at 170 °C for 300 h, Boehmite
B-3-h	Rehydration of B-3 at 170 °C for 500 h, Boehmite

1 实验部分

选择了两个不同织构形态的薄水铝石样 ACL-92-297 和 BO-SD 作为起始物. 它们具有很高的薄水铝石结晶度而没有其他杂晶相, 平均晶粒度分别为 $\sim 100\text{nm}$ 和 $\sim 80\text{nm}$. 考察了由这

1996-02-13 收到初稿, 1996-05-08 收到修改稿. 联系人: 叶 岗.

两个起始物分别经 600 °C、850 °C、960 °C 焙烧得到的 γ - Al_2O_3 、 δ - Al_2O_3 和 θ - Al_2O_3 这三种脱水产物的水热反应情况。文中涉及到的部分样品编号的详细介绍见表 1。

水热反应方法和物相鉴定均同文献^[1,2]。平均晶粒度的测定采用 X 射线衍射线宽法。织构形貌用扫描式电子显微镜 (SEM, ISI-60A 型) 观察。

2 结果与讨论

2.1 水热反应结果

图 1 是起始物 BO-SD 及其脱水产物的 XRD 谱图。图 2 是 BO-SD 及其脱水产物再水合后样品的 XRD 谱图。对照图 1 和图 2 可以看出,在本文的水热条件下,薄水铝石的三种不同程度的脱水产物都发生了再水合现象。它们的衍射谱图与起始物 BO-SD 样相同。可见,三种氧化铝完全再水合时的相变产物均为薄水铝石,没有发现生成其他种类的氧化铝水合物。

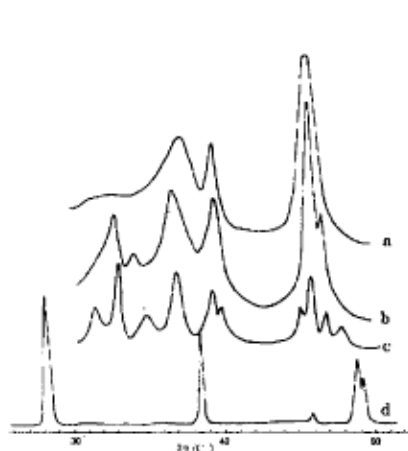


图 1 BO-SD 及其脱水产物的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of BO-SD and its dehydrated products
a) B-1; b) B-2; c) B-3; d) BO-SD

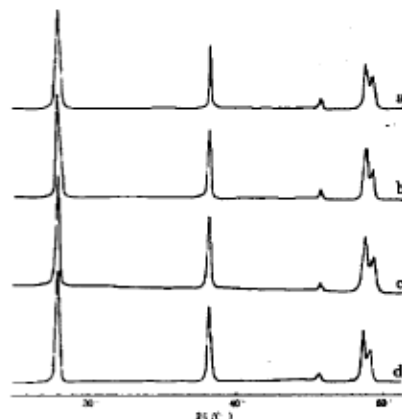


图 2 BO-SD 及其脱水产物再水合后样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of BO-SD and rehydrated products of dehydrate BO-SD
a) B-1-h; b) B-2-h; c) B-3-h; d) BO-SD

2.2 水热反应相变历程

图 3 给出了 B-2 和 B-3 在水热反应中间过程,即不完全再水合情况下样品的 XRD 谱图。可以看出,转化成水合物的部分为薄水铝石,没有生成其他种氧化铝水合物。没有转化成水合物的部分仍然保持原来的氧化铝晶相,没有出现其前身物低温氧化铝晶相(即,在 θ - Al_2O_3 未完全再水合样中,没有出现其前身物 δ - Al_2O_3 或 γ - Al_2O_3 ; 在 δ - Al_2O_3 未完全再水合样中,没有出现其前身物 γ - Al_2O_3)。这种情况说明,同前面两篇文章的情况一样^[1,2],薄水铝石脱水产物的再水合过程也是氧化物直接转变成水合物,而不是原起始水合物脱水相变过程的逆过程。

2.3 再水合产物的织构形态

图 4 给出了两个不同织构形态的薄水铝石及其相同条件下的脱水产物和再水合产物的 SEM 照片。由图 4a 和 4b 可见,两个起始物的二次粒子形态或者说织构形态差异很大。BO-SD 样以 0.5 微米以下不规则外形的小颗粒为主,一些小颗粒粘结在一起形成大到几个微米仍不规则形状的团粒; ACL-92-297 样由 0.5 至 3 微米左右外形相当规整的六面体晶体组成。由图 4c 和

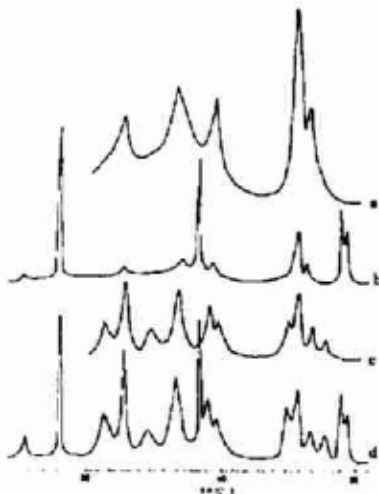


图 3 高温脱水产物及其不完全再水合样品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of B-2, B-3 and their incompletely rehydrated products

a) B-2; b) rehydrated B-2(132hr);
c) B-3; d) rehydrated B-3(132hr)

4d 可见, 脱水样 B-1 形成了由许多小颗粒烧结在一起的不规则大块; 而脱水样 A-1 基本上保持了起始物的外形, 只是普遍有所缩小. 由再水合产物 B-1-h 样照片可见, 一方面从前身物 B-1 样中见到的结合不很牢固的烧结块发生了粉碎, 所形成的不规则形状的颗粒比起始物 BO-SD 样普遍长大; 另一方面, 明显出现了一些具有较为规整外形的晶体. 由图 4f 可见, A-1-h 样中一些大晶体比前身物 A-1 和起始物 ACL-92-297 中所看到的大晶体还要大些, 它们还保持比较规整的外形, 但从图中中间位置的大晶体表面上已经可以看到裂纹. 此外, 还出现了一些规整性受到破坏的小晶体.

以上观察说明, 在一定的水热反应条件下, 由晶相相同但结构形态不同的氧化铝得到的再水合产物, 与原起始水合物比较, 尽管它们晶相相同, 而它们的结构形态不完全一样, 说明再水合产物不等同于原起始水合物; 再水

合产物之间互相比较, 尽管它们晶相相同, 而它们的结构形态差别很大. 再水合产物的结构形态既与前身物的结构形态有关, 又与水热处理条件有关, 具体到某一样品, 可能这两方面的影响有所侧重.

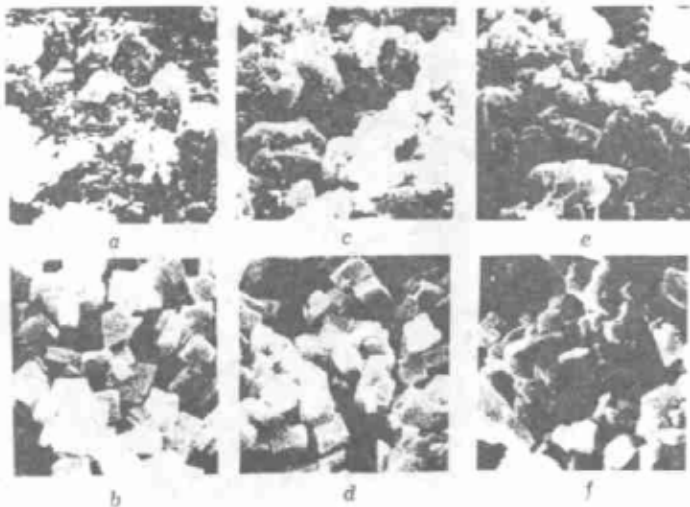


图 4 两种起始物和它们的脱水产物及对应的再水合产物扫描电镜照片 ($\times 4K$)

Fig.4 The SEM photographs of ACL-92-297, BO-SD, their dehydrated products and corresponding rehydrated products ($\times 4K$)

a) BO-SD; c) B-1; e) B-1-h;
b) ACL-92-297; d) A-1; f) A-1-h

2.4 再水合难易程度比较

表 2 列出了由 ACL-92-297 和 BO-SD 两种起始物经不同温度焙烧得到的脱水产物, 在不同水热反应时间下的再水合产物转化率。

由表 2 结果可得出下述两点结论: (1) 600 °C 脱水产物与 960 °C 脱水产物比较, 即 A-1 与 A-3, B-1 与 B-3 比较, 低温脱水产物比高温脱水产物容易再水合。(2) 不同起始物, 同样温度下脱水产物之间进行比较, 即 A-1 与 B-1, A-3 与 B-3 比较, 根据 XRD 分析, 它们两两之间晶相相同, 晶粒大小差别不大, 可是它们之间再水合难易程度差别很大。根据图 4 中 SEM 观察结果可知, 这主要是由于它们之间的织构形态不同。可以看出, 脱水产物的织构形态愈规整, 二次粒子愈大, 愈不容易再水合; 反之, 脱水产物的织构形态愈不规整, 二次粒子愈小, 愈容易再水合。

表 2 不同水热反应时间的再水合产物转化率比较
Table 2 The conversion rate of rehydrated products at
different reaction times

Sample	The conversion rate of rehydrated products at different reaction times (%)			
	36 h	132 h	312 h	456 h
A-1	31	92	-	-
A-3	6	11	13	34
B-1	93	96	-	-
B-3	7	50	78	93

3 结论

(1) 薄水铝石 1000 °C 以下脱水得到的 γ -Al₂O₃、 δ -Al₂O₃ 和 θ -Al₂O₃ 这三种氧化铝都可以发生再水合反应, 所得到的再水合产物晶相仍为薄水铝石。

(2) 尽管再水合产物与原起始水合物晶相相同, 而从织构形态来看, 再水合产物不等同于原起始水合物。脱水氧化铝的再水合过程是由氧化物直接转变成水合物, 并不是原起始水合物脱水相变过程的逆过程。

(3) 在一定的水热反应条件下, 由晶相相同但织构形态不同的脱水氧化铝得到的再水合产物, 它们的织构形态也不一样。再水合产物的织构形态既与前身物的织构形态有关, 又与水热处理条件有关。

(4) 同一薄水铝石样在不同温度下得到的脱水产物之间比较, 低温脱水产物比高温脱水产物容易再水合; 同样处理温度下得到的不同织构形态的脱水产物之间进行比较, 脱水产物的织构形态愈规整, 二次粒子愈大, 愈不容易再水合; 反之, 脱水产物的织构形态愈不规整, 二次粒子愈小, 愈容易再水合。

参 考 文 献

- 1 李光辉, 叶 岗, 路春茂等. 石油学报 (石油加工), 1995, 11(3): 103
- 2 李光辉, 叶 岗, 路春茂等. 石油学报 (石油加工), 1996, 12(3) (待发表)
- 3 Hart L D. editor, Alumina Chemicals Science and Technology Handbook, Esther Lense, Associate editor, Westerville, Ohio: The American Ceramics Society Inc. 1990
- 4 Day M K B, Hill V J. *J. Phys. Chem.*, 1953, (57): 946

Studies on Hydrothermal Behavior of Alumina III.

Rehydration of Aluminas Derived from Boehmite

Ye Gang Li Guanghui Lu Chunmao Zhang Minghai
(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract The rehydration of dehydrated products of boehmite with different textural morphology calcined at the temperature below 1000 °C is investigated by XRD and SEM. It is found that every dehydrated alumina is capable of being rehydrated and the rehydration product is boehmite. Rehydrates with different textural morphology have been produced from aluminas with different textural morphology, and the textural morphology of a rehydrate depends both on the starting alumina and on the hydrothermal conditions. The rehydration ability of aluminas is determined by their textural morphology and calcined temperature. Aluminas are directly rehydrated to rehydrate and the rehydration process is not the reverse. Process of the dehydration of the initial boehmite.

Keywords: Alumina, Alumina hydrate, Hydrothermal chemistry, Boehmite, Rehydration, Phase transformation