

引用格式: 范伟东, 肖劲, 仲奇凡. 以砂状氢氧化铝为前驱体水热法制备勃姆石试验研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(2): 139-146.

FAN Weidong, XIAO Jin, ZHONG Qifan. Hydrothermal preparation of boehmite with sandy aluminum hydroxide as precursor[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2): 139-146.

以砂状氢氧化铝为前驱体水热法制备勃姆石试验研究

范伟东¹, 肖劲², 仲奇凡²

(1. 洛阳职业技术学院 机电工程学院, 洛阳 河南 471099;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 湖南 410083)

[摘要] 随着锂电池隔膜涂层用勃姆石产品市场需求量逐年提高, 勃姆石产品有了很好的应用价值, 以氢氧化铝为前驱体水热制备亚微米勃姆石技术研究是最有利于产业化生产的技术方案。本文开展了前驱体料浆固含、水热反应温度、水热反应时间、氢氧化铝前驱体粒度等反应条件对水热过程勃姆石转化率的影响规律试验研究, 并对生成机理进行了分析。试验结果表明, 水热反应温度对生成的勃姆石转化率影响最为明显, 随着水热过程反应温度的升高, 所需反应时间逐渐减少。当水热温度为 180 °C 时, 60 min 内几乎不发生相变; 当水热温度为 200 °C, 反应时间大于 45 min 时, 氢氧化铝可以全部发生相变, 转化为勃姆石; 当反应温度为 220 °C 时, 反应 15 min 即可全部发生转相。水热反应生成的勃姆石原晶粒度都是很细的四角菱形体, 最终生成的勃姆石是由原晶粒度团聚而成的团聚体。本研究可为以砂状氢氧化铝为前驱体水热法制备锂电池用勃姆石产品提供最基础的反应规律技术数据。

[关键词] 氢氧化铝; 勃姆石; 水热法; 水热温度; 生成机理

[中图分类号] TQ133.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0139-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.018

勃姆石, 又名一水软铝石, 结构式为 $\text{AlO}(\text{OH})$, 属斜方晶系, 结晶完好者呈菱形体、棱面状、棱状、针状、纤维状和六角板状, 是工业上用于制备活性氧化铝的重要前驱体^[1-2], 也可以应用于吸附材料^[3-5]、薄膜填料^[6]、阻燃剂^[7]、催化剂载体^[8]、医药^[9]等领域。

目前国内外制备勃姆石的技术研究主要分为两大类: 一是前期先制备出拟薄水铝石前驱体, 进而水热生成勃姆石^[10-12]; 二是直接在拜耳法种分分解工序中, 通过改变分解工艺技术条件直接得到勃姆石^[13]。由于拟薄水铝石制备过程中多使用醇盐、铝盐和弱碱稀溶液, 成本较高, 并且制备过程不能形成闭路循环, 大量的废水废料需要处理后外排, 故从生

产成本和环保标准考量, 以拟薄水铝石为前驱体制备勃姆石技术产业化应用很难实现; 而直接种分所得勃姆石粒度通常为 20 ~ 40 μm , 会恶化最终氧化铝产品粒度, 很难应用于实际生产。

以氢氧化铝为前驱体水热制备勃姆石技术绿色环保, 生产成本低, 生产设备简单通用, 产业化应用的可能性极大。随着锂电池隔膜涂层用勃姆石产品市场需求量逐年迅速提高^[14], 勃姆石产品有了很好的市场需求, 以氢氧化铝为前驱体水热制备亚微米勃姆石技术研究也就有产业化生产的可能。

尽管以氢氧化铝为前驱体水热制备勃姆石技术方法广为人知, 但水热反应条件对勃姆石转化率的影响规律却未见有文献发表。本文以工业砂状氢氧化铝为前驱体, 研究了前驱体料浆固含、水热反应温度、水热反应时间、氢氧化铝前驱体粒度等反应条件对水热过程勃姆石转化率的影响规律, 为以砂状氢氧化铝为前驱体水热法制备锂电池隔膜用亚微米勃姆石产品提供最基础的反应规律技术数据。

[收稿日期] 2023-10-12

[第一作者] 范伟东(1977—), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为新能源材料及装备专业。

[基金项目] 国家自然科学基金项目“基于材料基因组理念的高/均质炭阳极制备中原料特性的影响机制研究”(NO. 52174338)。

1 试验部分

1.1 试验原料

1) 工业氢氧化铝。选取中国铝业山东分公司产砂状氢氧化铝,其主要物理、化学指标见表1。

表1 工业氢氧化铝主要物理化学指标

Table 1 Chemical composition and particlesize of sandy aluminum hydroxide

分析指标	化学成分/%					粒度分布/ μm		
	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	Fe_2O_3	灼减	D_{10}	D_{50}	D_{90}
数值	64.67	0.42	0.008	0.006	34.90	44.63	76.13	128.24

表2 主要试验设备

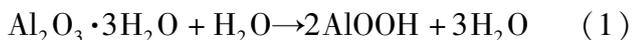
Table 2 Experimental equipment

设备名称	规格	生产企业	作用
熔盐浴高压釜	YYL150/6	威海鼎达化工机械有限公司	高温水热反应
均相反应器	YTJX-6-150	上海耀特仪器设备有限公司	低温水热反应
循环水式多用真空泵	SHB-III T	郑州长城科工贸有限公司	洗涤勃姆石
真空干燥箱	DZF-6210	上海精宏实验设备有限公司	干燥粉体
电子天平	HZT-A3000	福州华志科学仪器有限公司	称量物料

1.3 试验原理

根据 G. 欧文和 E. 奥斯本的研究^[15],在 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系结晶析出下列物相:三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石和刚玉。三水铝石是温度低于 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 的稳定相,在 $130 \sim 335\text{ }^\circ\text{C}$ 和压力不到 14 MPa 的范围内,结晶为勃姆石;一水硬铝石只有在大于 14 MPa 和温度在 $275 \sim 415\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下才为稳定相,更高温度所对应的领域则属于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

本文采用水热法制备勃姆石粉体。先将氢氧化铝置入密封的压力容器中,采用水溶液作为反应体系,反应物在高温高压的水热釜中进行溶解结晶,所得水热产物经过滤、洗涤和干燥后,即可得到勃姆石粉体。制备过程中发生的主要反应方程式见式(1)。



可以产业化应用的水热法制备亚微米勃姆石技术主要有两种,一是将氢氧化铝前驱体使用砂磨机研磨至平均粒径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$,进而进行水热反应生成亚微米勃姆石,该方法存在研磨成本高、所得勃姆石产品结晶形貌差的缺点;另一种技术是采用平均粒径为 $1.20\text{ }\mu\text{m}$ 的超细氢氧化铝粉体作为前驱体,水

2) 去离子水。将自来水经离子交换树脂和反渗透膜处理后得到去离子水,电导率 $< 5\text{ }\mu\text{S/cm}$ 。

1.2 试验设备

试验主要设备见表2。

热制备出平均粒径在 $1.15\text{ }\mu\text{m}$ 的勃姆石粉体,再经分级获得平均小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的亚微米勃姆石产品,该方法存在超细粉体原料成本高、分级后粗颗粒无市场应用的缺点。

以工业砂状氢氧化铝为前驱体水热制备勃姆石,所得勃姆石 SEM 见图1,由图1可见,勃姆石是由亚微米级的勃姆石原晶团聚而成,如果能在水热过程中将勃姆石原晶彻底解离,则会得到结晶形貌完整的亚微米勃姆石,同时生产成本将大大降低。

1.4 试验方法

1) 高温水热反应。水热温度 $\geq 200\text{ }^\circ\text{C}$,在高温熔盐溶出器中进行,水热用钢弹为不锈钢材质,体积为 80 mL 。水热试验时,将约 50 mL 的氢氧化铝浆料加入钢弹,密封完全,当熔盐温度到达指定温度后,放入高温熔盐溶出器中进行反应,钢弹搅拌速度为 30 r/min ,反应后的物料使用去离子水抽滤洗涤三遍,滤饼放入真空干燥箱,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 4 h ,干燥后滤饼经研磨后,测定粉体物理化学指标。

2) 低温水热反应。当水热温度 $< 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,高温熔盐溶解不完全,熔盐容易析出在轴套和水热用钢弹的密封槽,使得试验难以进行。因此,在水热温度 $< 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时使用均相反应器进行低温水热反应,

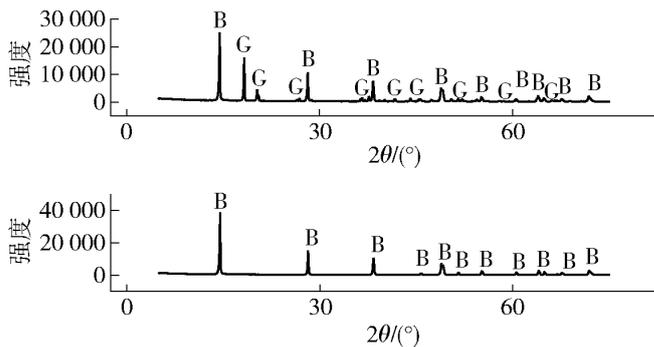
该反应器为电加热,介质为空气。水热试验时,将约50 mL的氢氧化铝浆料加入体积为100 mL的钢弹,密封完全,放入均相反应器中,搅拌速度设为30 r/min;均相反应器的温度以10 °C/min的速度升至反应温度后,开始计算反应时间。反应后的物料使用离子水抽滤洗涤三遍,滤饼放入真空干燥箱,在100 °C条件下干燥4 h,干燥后滤饼经研磨后,测定物理化学指标。

2 试验结果与讨论

2.1 勃姆石灼烧失量和水热反应转相率的关系

在试验过程中,通过对最终所得样品进行X-衍射分析确定氢氧化铝是否全部转相生成勃姆石,但是由于X-衍射分析成本较高,而勃姆石的灼烧失量检测相对简单,分析结果可以量化表征,故在生产和试验过程,可以通过测定勃姆石的灼烧失量来分析水热过程氢氧化铝转相率。

取工业氢氧化铝为前驱体,在水热温度200 °C,前驱体料浆固含200 g/L,反应时间分别为30 min和45 min条件下进行了水热试验。水热生成的勃姆石送灼烧失量分析和XRD分析,反应时间为30 min时所得勃姆石灼烧失量为21.82%,反应时间为45 min时灼烧失量为17.41%;两个样品XRD图谱见图1。



B - 勃姆石; G - 三水铝石

图1 不同灼烧失量勃姆石样品XRD分析图谱

Fig. 1 XRD analysis patterns of boehmite samples with different ignition losses

图1中三水铝石和勃姆石的衍射峰分布表明,水热反应所得勃姆石灼烧失量为21.82%时,样品中含有明显的勃姆石相和三水铝石相,说明氢氧化铝转化不完全;而勃姆石灼烧失量为17.41%时,样品中只有勃姆石一种物相,说明氢氧化铝前驱体100%转化为勃姆石。

根据以上分析结果可知,灼烧失量越高,转相越不完全,转相率越低。由于通常勃姆石产品要求转相率应大于99%,故本文中只考察完全转相和不完全转相两种状态。

2.2 前驱体料浆固含对勃姆石灼烧失量的影响

前驱体料浆固含直接决定了勃姆石生产流程的产量,料浆固含越高产量越高。然而在料浆输送过程中,高固含的料浆需要的推动力更大,容易堵塞管道;同时高固含的料浆黏度更高,更容易在输送管壁上产生结疤。参照目前拜耳法生产氧化铝工艺溶出过程的铝土矿矿浆固含技术参数,选择在200 g/L左右开展试验研究。

使用工业用砂状氢氧化铝粉体为前驱体进行水热试验,温度为200 °C,料浆固含分别为180 g/L、200 g/L、220 g/L和240 g/L,水热反应时间分别为15 min、30 min和45 min。水热试验完成后,将所得勃姆石粉体经洗涤烘干后进行灼烧失量分析,不同时间条件下勃姆石灼烧失量与料浆固含关系曲线见图2。

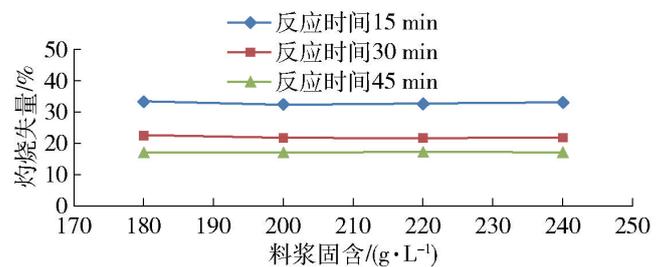


图2 不同时间条件下勃姆石灼烧失量与料浆固含关系曲线

Fig. 2 Relationship curve between ignition loss of boehmite and solid content of slurry under different time conditions

由图2可见,不同的水热反应时间内,前驱体料浆固含在180~240 g/L区间时,生成的勃姆石灼烧失量基本相同,没有太大变化。该结果表明前驱体料浆固含180~240 g/L区间时,水热反应效果无明显差异。在生产过程中,由于氢氧化铝密度为 $2.4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,水的密度为 $1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,二者之间密度差异较大,料浆极不稳定,在料浆输送过程中极易产生结疤。故料浆固含不易过高,通常控制在200~220 g/L,本文主要以料浆固含为200 g/L开展试验研究。

2.3 水热反应温度对勃姆石灼烧失量的影响

以氢氧化铝为前驱体,研究了水热反应温度对

生成的勃姆石粉体灼烧失量的影响。水热试验条件:前驱体料浆固含 200 g/L,水热反应时间分别为 15 min、30 min、45 min 和 60 min,水热反应温度分别为 180 ℃、200 ℃、210 ℃ 和 220 ℃。水热试验完成后,将所得勃姆石粉体经洗涤烘干后进行灼烧失量分析,不同时间条件下勃姆石灼烧失量与水热反应温度关系曲线见图 3。

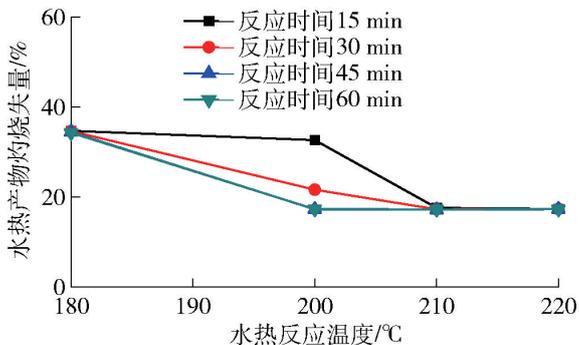


图 3 不同时间条件下勃姆石灼烧失量与反应温度关系曲线

Fig. 3 Relationship curve between ignition loss of boehmite and reaction temperature under different time conditions

由图 3 可见,以普通工业用砂状氢氧化铝为前驱体进行水热试验时,随着水热反应温度的升高,氢氧化铝转化为勃姆石的反应时间明显缩短。水热反应温度为 180 ℃ 时,反应 60 min 后所得粉体灼烧失量仍为 34.7%,说明没有发生相变转化;当反应温度为 200 ℃ 时,水热反应时间为 15 min 时,所得粉体灼烧失量为 34.7%,水热反应时间为 30 min 时,所得粉体灼烧失量在 21.7%,表明随着反应时间的延长,氢氧化铝逐渐开始发生相转变,反应时间为 45 min 时,所得粉体灼烧失量在 17.3%,氢氧化铝完全转相生成勃姆石;当水热温度分别为 210 ℃ 和 220 ℃ 时,水热反应时间为 15 min 时,所得粉体灼烧失量均在 17.3% 左右,氢氧化铝前驱体即完全转相生成勃姆石。

2.4 水热反应时间对勃姆石灼烧失量的影响

以工业氢氧化铝为前驱体,考察了不同水热反应温度条件下水热反应时间对水热所得勃姆石灼烧失量的影响。试验条件:前驱体料浆固含 200 g/L,水热反应温度分别为 200 ℃、210 ℃ 和 220 ℃,水热反应时间分别为 15 min、30 min、45 min 和 60 min。水热反应完成后,将所得勃姆石粉体经洗涤烘干后进行灼烧失量分析,不同时间条件下勃姆石灼烧失

量与水热反应时间关系曲线见图 4。

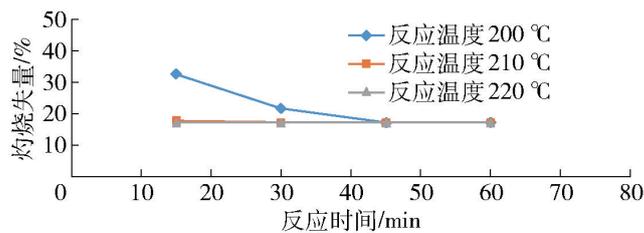


图 4 不同温度条件下勃姆石灼烧失量与反应时间关系曲线

Fig. 4 Relationship curve between ignition loss of boehmite and reaction time under different reaction temperature conditions

由图 4 可见,当水热反应温度为 200 ℃ 时,水热生成的勃姆石粉体灼烧失量随着时间的延长不断降低,水热反应时间大于 45 min 后,氢氧化铝灼烧失量趋于一致,氢氧化铝前驱体完全转化为勃姆石;当水热反应温度在 210 ℃ 和 220 ℃ 时,水热反应时间大于 15 min 后,水热生成的勃姆石灼烧失量趋于一致,氢氧化铝前驱体全部转相为勃姆石。

2.5 氢氧化铝粒度对水热制备勃姆石灼烧失量的影响

取工业用砂状氢氧化铝 5 kg,采用堆锥法和四分法将样品混匀和均分后,制成 10 份氢氧化铝样品,每份样品各 500 g。取 6 份氢氧化铝样品进行研磨试验,分别将样品放入罐磨机中进行研磨,研磨时间分别为 2 h、4 h、6 h、8 h、12 h 和 24 h,具体粒度分布见表 3。

表 3 不同研磨时间所得样品粒度分布

Table 3 The particlesize of samples in different grinding time

样品 编号	研磨时间/ h	粒度分布/ μm			
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₉
1#	0	36.27	76.14	118.8	154.0
2#	2	1.78	17.11	46.72	78.79
3#	4	1.19	11.72	37.34	64.43
4#	6	1.00	9.59	35.11	63.76
5#	8	1.52	8.02	26.31	45.46
6#	12	0.91	7.33	29.89	54.76
7#	24	0.66	5.30	26.86	53.93

另取两份工业氢氧化铝样品,分别放入罐磨机中研磨 24 h,得到粒度在 5 μm 左右的粉体,加入

2.5 L 去离子水,搅拌均匀后制成固含为 400 g/L 的料浆,料浆过 200 目(75 μm) 试验筛筛除大颗粒粉体后,送入砂磨机进行研磨,研磨 30 min 和 45 min 后所得氢氧化铝粒度见表 4。

表 4 不同研磨时间所得样品粒度分布

Table 4 The particle size of samples in different grinding time

样品 编号	研磨时间/ h	粒度分布/ μm			
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₉
8 [#]	30	0.37	0.91	2.13	3.13
9 [#]	45	0.27	0.54	1.07	1.57

取以上 9 个不同粒级的氢氧化铝粉体,进行水热制备勃姆石的试验,考察不同粒度前驱体对勃姆石灼烧失量的影响。试验条件:前驱体料浆固含为 200 g/L,水热温度 200 $^{\circ}\text{C}$,水热时间分别为 30 min 和 45 min。水热试验完成后,将所得粉体经热去离子水洗涤和在真空干燥箱中烘干后进行灼烧失量分析。不同水热反应时间条件下氢氧化铝前驱体粒度与生成的勃姆石灼烧失量的关系曲线见图 5。

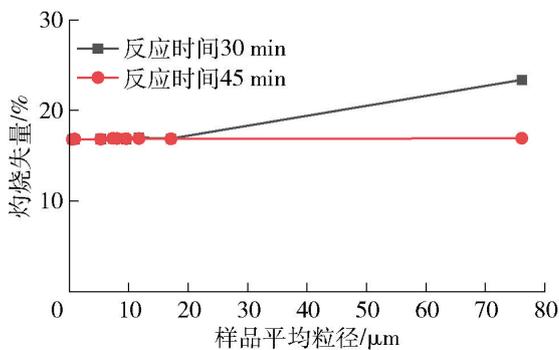


图 5 氢氧化铝前驱体粒度与勃姆石灼烧失量关系曲线

Fig. 5 Relationship curve between ignition loss of boehmite and particle size of aluminum hydroxide under different reaction time conditions

由图 5 可见,当水热反应温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,降低氢氧化铝前驱体粒度,可以有效降低水热生成的勃姆石的灼烧失量,氢氧化铝前驱体粒度低于 20 μm 时,水热 30 min 后即完全转相生成勃姆石。说明在适宜的温度条件下,适当降低氢氧化铝前驱体粒度,可以缩短水热反应时间。同时由图 5 还可知,对于粗粒氢氧化铝前驱体,不研磨氢氧化铝,通过延长水

热反应时间,也可以使得氢氧化铝前驱体全部转化为勃姆石。

3 以氢氧化铝为前驱体水热制备勃姆石反应机理分析

选用水热反应时间最长的条件研究氢氧化铝水热过程反应机理。水热反应条件:前驱体料浆固含为 200 g/L,水热反应温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,水热反应时间分别为 15 min、30 min、45 min、60 min。反应完成后,将所得生成物经去离子水抽滤洗涤后,放入烘箱中在 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 4 h,对该水热生成物进行 SEM 分析和灼烧失量分析,不同水热反应时间条件下所得水热生成物 SEM 照片见图 6。

图 6 中,由图 a(a1) 可知,水热反应时间为 15 min 时,氢氧化铝颗粒形貌和粒度大小没有发生显著的变化;提高放大倍数后,见图 6(a2),可以发现氢氧化铝颗粒表面的细粒转相生成四角菱形的勃姆石,细粒下的粗粒仍然没有呈四角菱形,表明此时氢氧化铝转相反应只发生在颗粒表面;水热反应 30 min 后,通过对比图 b(b1) 和图 a(a1) 可以发现,氢氧化铝颗粒粒度变细,细颗粒明显增多,通过对比图 b(b2) 与图 a(a2) 可以发现,氢氧化铝颗粒表面水热生成的勃姆石细粒已经完全脱落,氢氧化铝粒度变细;水热反应 45 min 后,如图 c(c1) 所示,部分粗颗粒粉体出现裂解的现象,在水热过程中由于氢氧化铝粉体转相后,形貌由原来的块状转变为四角菱形状,加之工业氢氧化铝本身是由细粒氢氧化铝团聚而成,转相反应完成后,粉体表面由明显的裂痕,如图 c(c2) 所示,在裂痕出氢氧化铝转相反应过程中,粉体颗粒就会裂解成小颗粒;如图 d 所示,当水热反应时间为 60 min 时,裂解的小颗粒团聚成小颗粒,从高放大倍数 SEM 照片看,颗粒形貌和组成与 45 min 后水热生成物 SEM 照片基本一致,说明转相反应完成后,延长水热时间对水热反应影响甚微。

根据不同反应时间氢氧化铝水热前后形貌变化情况,对以氢氧化铝为前驱体水热生成勃姆石反应机理做以下分析。

1) 氢氧化铝水热反应过程中,转相生成的勃姆石原晶粒度都是很细的四角菱形体,最终生成的勃姆石是由原晶粒度团聚而成的团聚体。

2) 在水热反应过程中,氢氧化铝转相反应可以分为三个阶段:①氢氧化铝颗粒裸露在水溶液中的

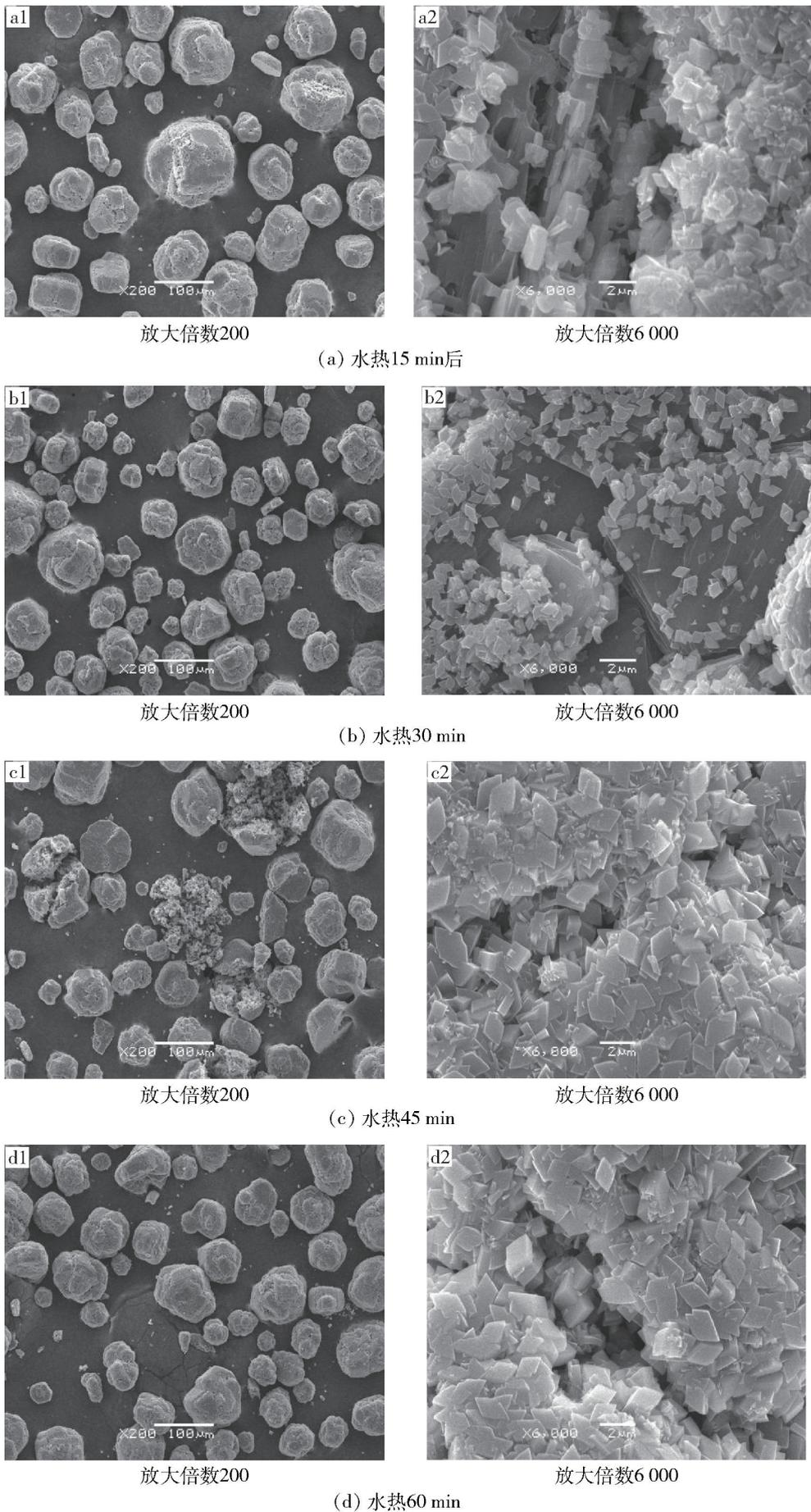


图6 不同水热反应时间条件下水热生成物 SEM 照片

Fig.6 SEM of products under different hydrothermal reaction time conditions

细粒氢氧化铝首先转相成为勃姆石;②在氢氧化铝颗粒表面的细粒勃姆石脱离氢氧化铝,新的裸露在水溶液中的细粒继续发生转相反应,而在氢氧化铝大颗粒缝隙中的细粒由于无法脱离氢氧化铝大颗粒,会在氢氧化铝大颗粒表面形成裂痕;③随着裂痕的不断增多,部分氢氧化铝大颗粒发生裂解,形成细颗粒勃姆石团聚体。

3)在水热反应过程中,附聚在大颗粒上的氢氧化铝细粒,在适当的温度条件下转相成为勃姆石后,由于二者物相的差异,缓慢从氢氧化铝大颗粒表面脱落,而新出现的最外层氢氧化铝细粒,继续进行转相和脱落,在氢氧化铝大颗粒缝隙中的细粒由于无法脱离,会在氢氧化铝大颗粒表面形成裂痕,最终会使得大颗粒粉体发生裂解。

4 结论与展望

本文分别以平均粒径 $76\ \mu\text{m}$ 的工业砂状氢氧化铝为前驱体,研究了水热过程前驱体料浆固含、水热反应温度、水热反应时间、氢氧化铝前驱体粒度等反应条件对勃姆石转化率的影响规律,得出以下主要结论。

1)水热反应生成的勃姆石灼烧失量可以量化表征氢氧化铝前驱体转相完成率,水热反应生成的勃姆石灼烧失量在 17.30% 左右时,粉体为纯勃姆石相。

2)水热反应温度对生成的勃姆石转化率影响较为明显,随着水热过程反应温度的升高,所需反应时间逐渐减少。当水热温度为 $180\ ^\circ\text{C}$ 时,60 min 内几乎不发生相变;当水热温度为 $200\ ^\circ\text{C}$,反应时间大于 45 min 时,氢氧化铝可以全部发生变相,转化为勃姆石;当反应温度为 $220\ ^\circ\text{C}$ 时,反应 15 min 即可全部发生转相。

3)氢氧化铝水热反应过程中,转相生成的勃姆石原晶粒度都是很细的四角菱形体,最终生成的勃姆石是由原晶粒度团聚而成的团聚体。

4)选取较低的水热反应温度,延长氢氧化铝水热转化为勃姆石的反应时间,可以有效裂解勃姆石团聚体;通过加入添加剂及强化反应条件,有望将勃姆石团聚体完全裂解为勃姆石原晶单颗粒,以满足锂电池用亚微米勃姆石的粒度要求。

[参考文献]

[1] LIU Qian, WANG Aiqin, WANG Xuehai, et al. Synthesis,

characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol [J]. *Microporous Materials*, 2008, 111(1-3): 323-333.

- [2] 车洪生,张阳,苏静波,等.不同前驱体对 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制备的影响[J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(2): 67-72.
CHE Hongsheng, ZHANG Yang, SU Jingbo, et al. Effects of different precursors on the preparation of $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023, 52(2): 67-72.
- [3] 李潇潇,疏艳,郝校斌,等.反应条件对 Fe/勃姆石催化剂降解苯酚废水性能的影响[J]. *安徽化工*, 2020, 46(6): 27-29.
LI Xiaoxiao, SHU Yan, HAO Xiaobin, et al. Effect of reaction conditions on degradation of phenol Wastewater by Fe/Boehmite Catalyst [J]. *Anhui Chemical Industry*, 2020, 46(6): 27-29.
- [4] HUR Hyuck, REEDER Richard J. Formation of Co-Al layered double hydroxide on the boehmite surface and its role in tungstete sorption[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 65(3): 103-115.
- [5] 纪惟惟,王智杰,马敬红,等.勃姆石改性氧化铝膜对刚果红染料吸附的研究[J]. *膜科学与技术*, 2015(6): 57-62.
JI Weiwei, WANG Zhijie, MA Jinghong, et al. Investigation of alumina membrane modified with boehmite for Congo red dye adsorption [J]. *Membrane Science and Technology*, 2015(6): 57-62.
- [6] 柳彦梅,张存良,海士坤,等.勃姆石阻燃和增强聚碳酸亚丙酯复合材料的制备和表征[J]. *塑料科技*, 2018, 46(9): 73-77.
LIU Yanmei, ZHANG Cunliang, HAI Shikun, et al. Preparation and characterization of flame retardant and reinforced PPC composites with boehmite [J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(9): 73-77.
- [7] 李湘.勃姆石对 AHP/PBT 阻燃性能的影响[J]. *塑料*, 2022, 51(2): 5-8.
LI Xiang. Effect of boehmite on flame retardant properties of AHP/PBT [J]. *Plastics*, 2022, 51(2): 5-8.
- [8] GHORBANI-CHOGHAMARANI Arash, SEYDYOSEFI Zeinab, TAHMASBI Bahman. Tribromide ion supported on Boehmite nanoparticles as a reusable catalyst for organic reactions [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2018, 21(11): 1011-1022.
- [9] CHIVAS-JOLY C, LONGUETB C, POURCHEZC J, et al. Physical, morphological and chemical modification of Al-based nanofillers in by-products of incinerated nanocomposites and related biological outcome [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365(3): 405-412.
- [10] 王晶,徐秀林,岳龙,等.水热合成条件对水合氧化铝性能的影响[J]. *大连交通大学学报*, 2007, 28(2): 61-65.
WANG Jing, XU Xiulin, YUE Long, et al. Effects of hydrothermal synthesis conditions on Properties of Hydrated alumina [J]. *Journal of Dalian Jiaotong University*, 2007, 28(2): 61-65.
- [11] XIA Chunhui, SHEN Zhiqi, ZHANG Zhaoxiang, et al. Study on the synthesis, characterization and growth of boehmite [J].

Contemp Chem Ind,2014,43(5):665-668.

[12] WU Xiuying, ZHANG Baoquan, HU Zhengshui, et al. Large-scale and additive-free hydrothermal synthesis of lamellar morphology boehmite [J]. Powder Technol, 2013, 239 (17): 155 - 161.

[13] LIU Guihua, LI Zheng, LI Xiaobin, et al. Preparation of spherical boehmite from concentrated sodium aluminate solution by adding gibbsite as seed[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials,2017,24:954-963.

[14] 孙国梁,宋歌,娄有信,等. 锂离子电池用勃姆石/PP 复合隔膜

[J]. 电池,2023,53(1):62-65.

SUN Guoliang, SONG Ge, LOU Youxin, et al. Boehmite/PP composite separator for Li-ion battery [J]. Battery Bimonthly, 2023,53(1):62-65.

[15] В. Я 阿布拉莫夫. 碱法综合处理含铝原料的物理化学原理 [M]. 长沙:中南工业大学出版社,1988:15-16.

АБРАМОБАВЯ. The physical and chemical principles of alkaline comprehensive treatment of aluminum containing raw materials[M]. Changsha: Central South university press, 1988: 15 - 16.

Hydrothermal preparation of boehmite with sandy aluminum hydroxide as precursor

FAN Weidong¹, XIAO Jin², ZHONG Qifan²

(1. School of Mechanical & Electronic Engineering, Luoyang Polytechnic, Luoyang 471000, China;
2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: With the quickly increasing of demanding in the lithium ion battery diaphragm, boehmite were valuable accordingly. The hydrothermal preparation of boehmite with aluminium hydroxide as precursor is a technical proposal which is easily to be applied in the plant. The influence of reaction conditions, such as slurry solid content, reaction temperature, reaction time and particle size of precursor on conversion rate of boehmite were researched in the article. The results showed that the reaction temperature was the most important influence factor in all tests. The conversion was scarcely occurred when the reaction temperature was less than 180, the conversion were finished more than 45 minutes when the temperature was 200. when the temperature was 220, the conversion was finished in 15 minutes. The original particle of boehmite from hydrothermal preparation was presented in a quadrangular rhombic shape in a submicron scale, the final product was agglomeration of submicrom particles. The research results showed some basic reaction behaviors in hydrothermal preparation boehmite, which can be used to produce boehmite in lithium ion battery diaphragm.

Key words: aluminum hydroxide; boehmite; hydrothermal reaction; reaction temperature; formation mechanism

“高效低碳一步提取多金属短流程新工艺及装备”项目技术达国际领先水平

近日,中国有色金属工业协会科学技术部在河南省安阳市组织召开由岷山环能高科股份公司完成的“高效低碳一步提取多金属短流程新工艺及装备”项目科技成果评价会。专家组认为该项目整体技术达到国际领先水平,建议加快成果的推广应用。

该项目采用紧凑高效的“底吹氧化熔炼+电强化还原+精馏”工艺,首创了液态渣电强化一步法回收铅锌铁新工艺,实现了冶金过程的高质量和产品的高值化,形成了流程短、能耗低、效率高、低排放的低碳新工艺及成套装备。该技术“铅+锌”产品 CO₂ 排放量较传统工艺相比减排 85% 以上,烟气量减排 70% ~ 90%。通过电强化还原,尾渣中铅含量小于 0.5%、锌含量小于 1%,同时捕集金银铜锑铋锡、富集了钢镉,提高了产品价值,回收率大幅提高,技术经济指标先进。

(资料来源:中国有色金属报)