

综合利用与环保

引文格式:王日昕,曾思琪,邓雅坤,等.铝灰渣中微掺稀土氧化物对烧结制备镁铝尖晶石材料致密性的影响[J].中国有色冶金,2025,54(5):128-136.

WANG Rixin, ZENG Siqi, DENG Yakun, et al. Effect of trace addition of rare earth oxides in aluminum ash slag on the compactness of magnesium aluminum spinel materials prepared by sintering[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(5):128-136.

铝灰渣中微掺稀土氧化物对烧结制备镁铝尖晶石材料致密性的影响

王日昕¹, 曾思琪¹, 邓雅坤¹, 王国庆², 张 勇¹

(1. 江西省科学院 应用物理研究所, 江西 南昌 330006;

2. 江西省华赣恒昊环保科技有限公司, 江西 抚州 331800)

[摘 要] 铝灰渣是电解铝和再生铝工艺流程中产生的固体废物,其主要成分为金属铝、氧化铝、氮化铝和镁铝尖晶石,通过调控铝灰渣物相成分含量,采用固相烧结法可以制备镁铝尖晶石材料。稀土氧化物能够促进镁铝尖晶石材料的烧结致密化和晶粒的发育长大,本研究考察了在利用铝灰渣制备镁铝尖晶石材料的原料中微量掺杂4种稀土氧化物(Y_2O_3 , Eu_2O_3 , La_2O_3 和 CeO_2)对烧结材料性能的影响,并探究稀土氧化物在强化烧结过程中的微观机制,得到以下主要结论。结果表明:4种稀土氧化物(Y_2O_3 , Eu_2O_3 , La_2O_3 和 CeO_2)掺杂可以提高铝灰渣烧结制备镁铝尖晶石材料的致密性能,铝灰渣中掺杂3% Y_2O_3 、3% Eu_2O_3 、3% La_2O_3 和 3% CeO_2 ,在1673 K 烧结3 h后制得镁铝尖晶石材料,材料体积密度由2.02 g/cm³分别变化为2.04、2.02、2.13和2.07 g/cm³, La_2O_3 掺杂强化的烧结体致密性效果优于其他3类;大离子半径的稀土氧化物掺杂烧结过程中,稀土离子发生固溶扩散,这一扩散过程加速了气孔的消除,从而促进了尖晶石材料的烧结。不同稀土氧化物掺杂铝灰渣对烧结制备的镁铝尖晶石材料致密性提升效果存在差异,其中,同晶置换作用显著增强了材料的致密性。

[关键词] 铝灰渣; 镁铝尖晶石; 稀土氧化物; La_2O_3 ; Y_2O_3 ; 强化烧结; 致密性能; 同晶置换

[中图分类号] TF821; X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2025)05-0128-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.05.014

0 引言

铝灰渣主要是电解铝和再生铝工艺流程中产生

的工业废料,2024年全国铝灰渣产量超过500万t^[1]。目前铝灰渣利用率较低,大部分被废弃堆置,铝资源流失的同时还会造成环境危害,其中含有的AlN在堆存过程中受到雨水淋溶释放氨气,盐类化合物造成土壤盐碱化;铝灰渣因工艺流程及来源不同可能含有氟氯和重金属等毒害物,进而导致浸出毒性超标等问题^[2],因此,铝灰渣污染控制已经成为一个备受瞩目的焦点问题。我国铝土矿品位低、杂质多,高品质含铝矿物大量依赖进口,随着国内外对原生含铝矿物的开采和铝制品贸易的限制,严重制约了我国铝工业的发展,铝行业中循环铝资

[收稿日期] 2025-04-20 **[修订日期]** 2025-06-08

[录用日期] 2025-06-11 **[出版日期]** 2025-10-01

[第一作者] 王日昕(1983—),男,内蒙古人,硕士,副研究员,主要从事固体废物资源化利用方面的研究。

[通信作者] 张勇(1989—),男,博士,助理研究员,主要从事固体废物资源化利用方面的研究。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(52004113);江西省科学院院长基金(2022YCXZD2001);江西省科学院博士项目(2025YYB02)

源将成为未来铝的主要来源^[3]。铝灰渣含铝总量虽然高,但铝在各物相中分布不均,既包含可溶性铝,又包含难溶性铝。铝灰渣经过湿法酸性浸出提铝,金属铝的浸出率在 30% ~ 60% 之间。然而,可溶性铝浸出并不彻底,而难溶性铝无法被有效浸出。此外,在利用火法烧结技术制备材料的过程中,由于铝灰渣中杂质种类多样,导致烧结目标物相的转化率不足 50%^[4-5]。铝灰渣来源广泛,主要包括一次铝灰、一次铝灰再生熔炼提铝渣、铝制品熔炼提铝残渣等^[6-7],利用其制备镁铝尖晶石材料有以下优势^[8-9]:①铝灰渣的化学组成主要是金属铝、氧化铝、氮化铝和镁铝尖晶石,可以满足生成不同种类尖晶石要求;②铝灰渣中杂质相(非金属氧化物 SiO₂, 金属氧化物 CaO、Fe₂O₃、TiO₂)具有较高自由能,比纯相 Al₂O₃、MgO 之间化学反应生成尖晶石的自由能低;③铝灰渣中自带 MgAl₂O₄,可以视为烧结晶种发生剂,降低新生尖晶石生成的表观活化能。因此,铝灰渣可以作为烧结制备镁铝尖晶石材料的原料。

稀土氧化物能够促进镁铝尖晶石材料的烧结致密化和晶粒的发育长大,并且研究发现不同种类的稀土氧化物促进机制并不完全相同。Y₂O₃ 能够提升分析纯 Al₂O₃ 和 MgO 制备的尖晶石抗压强度,其原因是 Y³⁺ 替代了 MgAl₂O₄ 中的 Al³⁺,这一替代作用促进了晶格的活动,从而增强了材料的致密性^[10]。多种稀土氧化物混合添加更容易生成高熔点的含稀土硅酸盐化合物,例如 Ca₂Eu₈(SiO₄)₆O₂, Ca₂Eu₈(SiO₄)₆O₂,可使得材料微观组织连接紧密^[11-13]。合适的改良剂可以提高 SiO₂-Al₂O₃ 材料在碳热还原条件下的防腐能力,研究发现稀土氧化物的添加可以明显改善腐蚀之后的结晶状态^[14]。在黏土质和高铝质耐火材料的制备过程中引入稀土矿,可有效改善砖体酸性体质^[15]。1 873 K 保温 2 h 制备白云石耐火材料,CeO₂ 和 La₂O₃ 强化材料烧结,最终产品体积密度和气孔率分别达到 3.35 g/cm³ 和 2%,在白云石烧结制备钙镁材质耐火砖过程中掺杂稀土氧化物,能够显著提升材料的耐水蚀性能^[16-17]。

本研究在铝灰渣传统火法烧结处理的基础上,在原料中微量掺杂稀土氧化物,强化烧结制备镁铝尖晶石材料,探讨微掺稀土氧化物对烧结材料性能的影响规律,并阐明稀土氧化物在强化烧结过程中的微观机制,旨在为铝灰渣的无害化和高值化利用

提供新思路。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用铝灰渣取自江西某再生铝企业熔炼炉熔铝液上浮渣。将铝灰渣研磨、筛分至粒径 200 μm 左右,保存备用。铝灰渣化学成分含量见表 1,其主要成分为铝和氧化铝,质量百分比分别为 23.67% 和 23.58%。铝灰渣 XRD 分析见图 1,铝灰渣中主要成分为 Al、Al₂O₃、MgAl₂O₄ 及 AlN,同时含有 ZnS、SiO₂ 和 CaO 等成分。

表 1 铝灰渣化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of aluminumash (mass percent) % 								
成分	Al	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂
含量	23. 67	23. 58	10. 65	15. 55	4. 86	3. 44	2. 78	2. 68

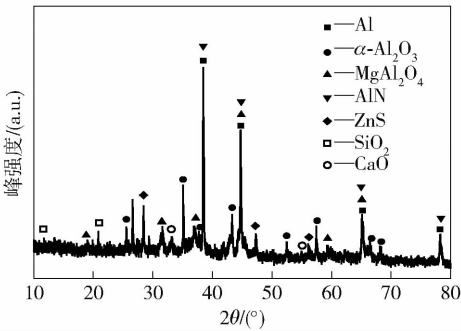


图 1 铝灰渣 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of aluminum ash

1.2 实验方法

根据化学反应 $MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$, 计算烧结制备镁铝尖晶石物相反应所需氧化镁和氧化铝含量,调控铝灰渣和 MgO 质量配比,外源掺杂 4 种稀土氧化物(REO): Y₂O₃ (Y)、Eu₂O₃ (E)、La₂O₃ (L) 和 CeO₂ (C),添加质量 3% 记为 Y3 (其余三种稀土氧化物标记类似)。配好总质量 10 g 的生料粉体放入振动机中进行混合,混合 15 min 后取出粉体。粉体粘结剂采用 3% 聚乙烯醇溶液,将添加粘结剂的生料放入液压成型机,在 25 MPa 压力下压制 10 min,得到直径 25.4 mm、高 50 mm 的圆柱形生料砖体,然后将压制的试样置于 378 K 烘箱中干燥 2 h,干燥完成后取出圆柱体生料,之后置于管式烧结炉中保温,调控烧结温度与保温时间进行反应,待

样品(镁铝尖晶石 MgAl_2O_4 (MA))随炉自然冷却后取出熟料待测分析。实验装置见图2。

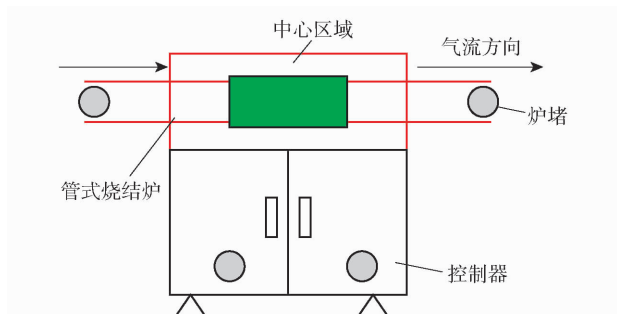


图2 实验装置示意

Fig.2 Schematic diagram of the experimental setup

1.3 测试与分析

采用扫描电子显微镜(日本电子公司 JSM-6360V)对铝灰渣进行微观形貌分析;采用X射线荧光光谱仪(荷兰 PANalytical AXIOS)对铝灰渣中元素含量进行分析;采用X射线衍射仪(日本理学公司 D/MAX 2500X)对铝灰渣物相组成进行分析;采用液压成型机(YLJ-40T)对生料粉体进行成型压制;采用阿基米德排水法(GB1996-80)对烧结后试样进行显气孔率与体积密度的测量。

2 结果与讨论

2.1 稀土氧化物对镁铝尖晶石烧结性能影响

在铝灰渣等烧结原料中微掺稀土氧化物,并于1473~1773 K下烧结,镁铝尖晶石材料体积密度变化规律见图3。在1473~1773 K烧结时,空白镁铝尖晶石材料体积密度由1.81 g/cm³增加到2.02 g/cm³,烧结温度超过1673 K时,材料体积密度由2.02 g/cm³减小到1.99 g/cm³,上述体积密度变化规律表明铝灰渣烧结制备镁铝尖晶石材料在1673 K比较合适。在1473~1773 K烧结时,微掺稀土氧化物烧结制备镁铝尖晶石材料体积密度高于空白材料。3%稀土氧化物(Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2)掺杂的铝灰渣在1673 K烧结时,材料体积密度依次为2.04、2.02、2.13、2.07 g/cm³。其中3% La_2O_3 掺杂样品在1673 K烧结时,材料体积密度达到2.13 g/cm³。

当烧结温度超过1473 K时,微掺稀土氧化物镁铝尖晶石材料的体积密度高于空白镁铝尖晶石。烧结过程开始时,添加的稀土氧化物主要存在于晶粒

晶界处,并且处于玻璃网络结构的稀土氧化物具有较大体积,在组织结构中自身的迁移阻力大,阻碍其他离子迁移,降低晶界迁移速率,阻碍气孔的迁移^[4],大量气孔残留在掺杂样品的烧结体内,从而降低组织结构致密性,使得气孔率增大。随着烧结温度的升高,反应强度逐渐提高,稀土氧化物进入晶界,或与铝灰渣中杂质组分 SiO_2 、 CaO 等发生反应,反应物质在迁移转化过程中,尖晶石材料的力学性能得到改善。烧结温度进一步升高,有利于离子向气孔处迁移,使气孔排除充分,有效降低样品中残留闭气孔的数量,从而强化烧结效果^[5]。微掺稀土氧化物协同铝灰渣烧结可以拓宽其在致密砖等领域的应用,提升材料致密性的原因可能归结于稀土氧化物性能的特殊性^[8]。同时稀土氧化物在烧结过程中可能与铝灰渣中 Al_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 等发生反应,生成的烧结产物可加强晶体间排列^[9]。此外,高温烧结过程中离子的溶出与溶进也会促进晶体间排列紧密^[18]。

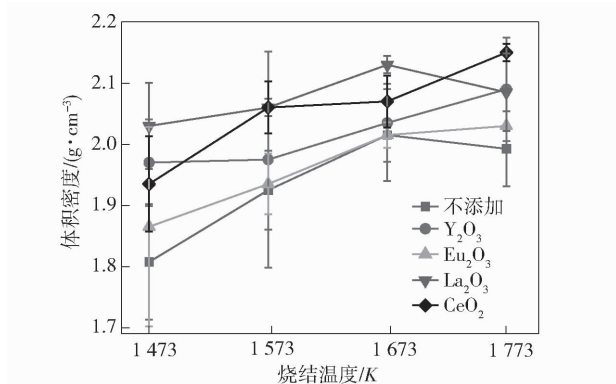


图3 不同烧结温度3% REO 掺杂对尖晶石体积密度的影响

Fig.3 Density of spinel with 3% REO sintering at different temperatures

2.2 稀土氧化物对镁铝尖晶石的物相和形貌影响

研究不同烧结温度下,掺杂3%的 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 La_2O_3 和 CeO_2 对烧结过程中镁铝尖晶石物相变化的影响,结果见图4。对不同烧结温度下的Y3试样进行XRD分析,结果发现在1473 K时,铝灰渣中刚玉相参与反应,MA合成过程基本完成,烧结温度升高,MA衍射峰强度提高,表明尖晶石晶体发育逐步完善,当烧结温度为1673 K时,尖晶石的峰值稳定。其中,1473 K时出现新相 YAlO_3 ,其生

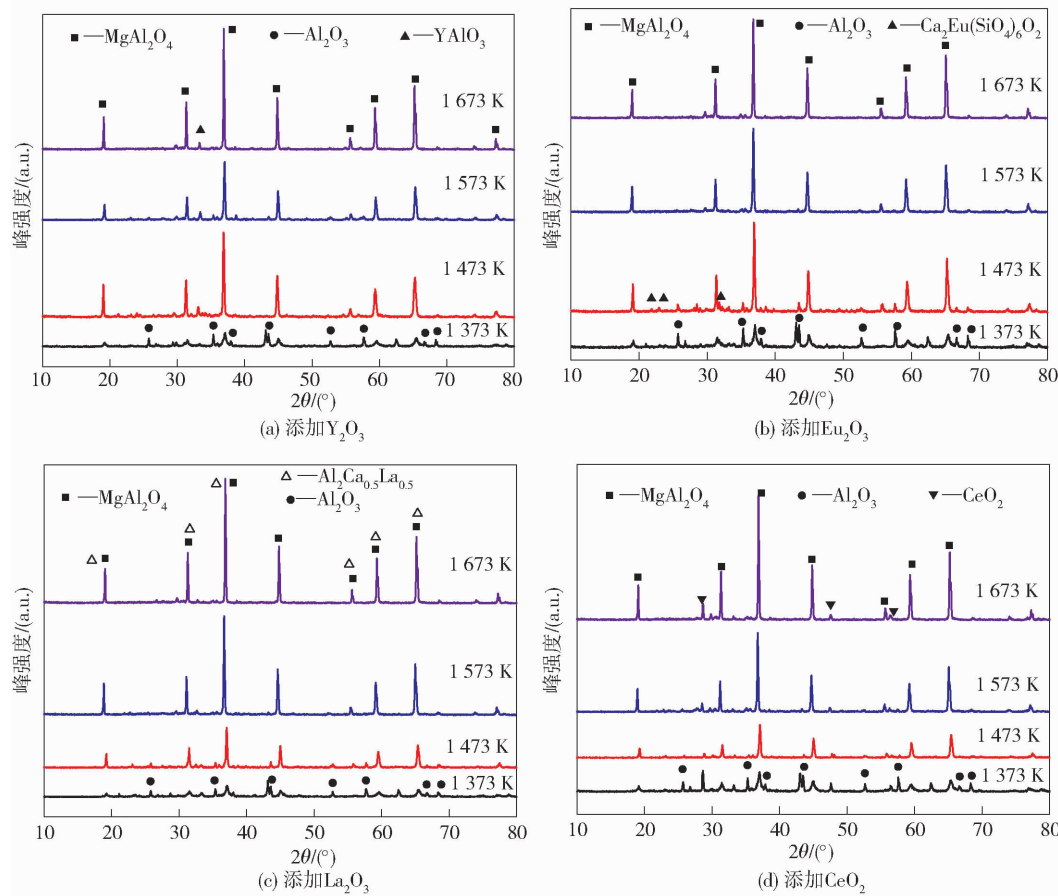
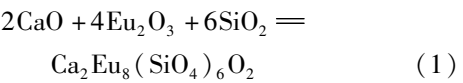


图 4 添加 REO 试样不同烧结温度 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of REO fired at different temperatures

成过程可能是 $Y_2O_3 + Al_2O_3 \rightleftharpoons 2YAlO_3$ ^[12], 且随烧结温度的提高, $YAlO_3$ 强度变大。对不同烧结温度下的 E3 试样进行 XRD 分析, 结果发现 1473 K 烧结温度下出现新相 $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$, 这可能是 Eu_2O_3 与铝灰渣中酸性或中性成分发生反应生成稀土耐高温硅酸盐复杂化合物^[19] $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$, 见式(1)。



烧结过程中复杂化合物的形成对烧结反应有利。烧结温度提高, $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ 衍射峰逐渐消失, 表明 $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ 发生转化。对不同烧结温度下的 L3 试样进行 XRD 分析, 结果发现烧结温度升高, 烧结产物中出现新相 $Al_2Ca_{0.5}La_{0.5}$, 这是同晶置换的结果。对不同烧结温度下的 C3 试样进行 XRD 分析, 结果发现 1473 K 时出现游离 CeO_2 , 随着烧结温度的提高, CeO_2 衍射峰强度愈发明显, 并且不会消失。

在 1473 K 下保温 3 h, 3% REO 掺杂生成的尖晶石物相与未掺杂生成的尖晶石物相进行对比, 结果见图 5。由图可知, Y3 掺杂后, MA 峰值强度最高, 其次为 E3。L3 和 C3 峰值强度相差不大。Y3

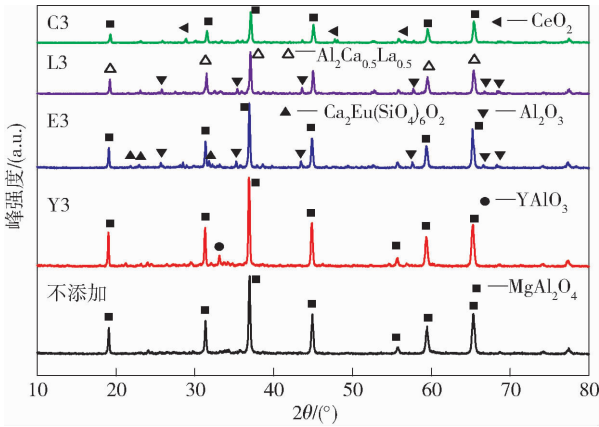


图 5 添加 3% REO 试样 1473 K 保温 3 h 后 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of 3% REO at 1473 K for 3 h

掺杂生成的 MA 峰值强度高于空白,说明在较低烧结温度下,Y3 的掺杂有助于 MA 物相的生成。
铝灰渣中掺杂 3% 不同种类的稀土氧化物,在

1 473 K 温度下烧结 3 h 后,对镁铝尖晶石微区形貌和微区背散射进行分析,产物微观形貌见图 6,微区 EDS 分析见表 2。

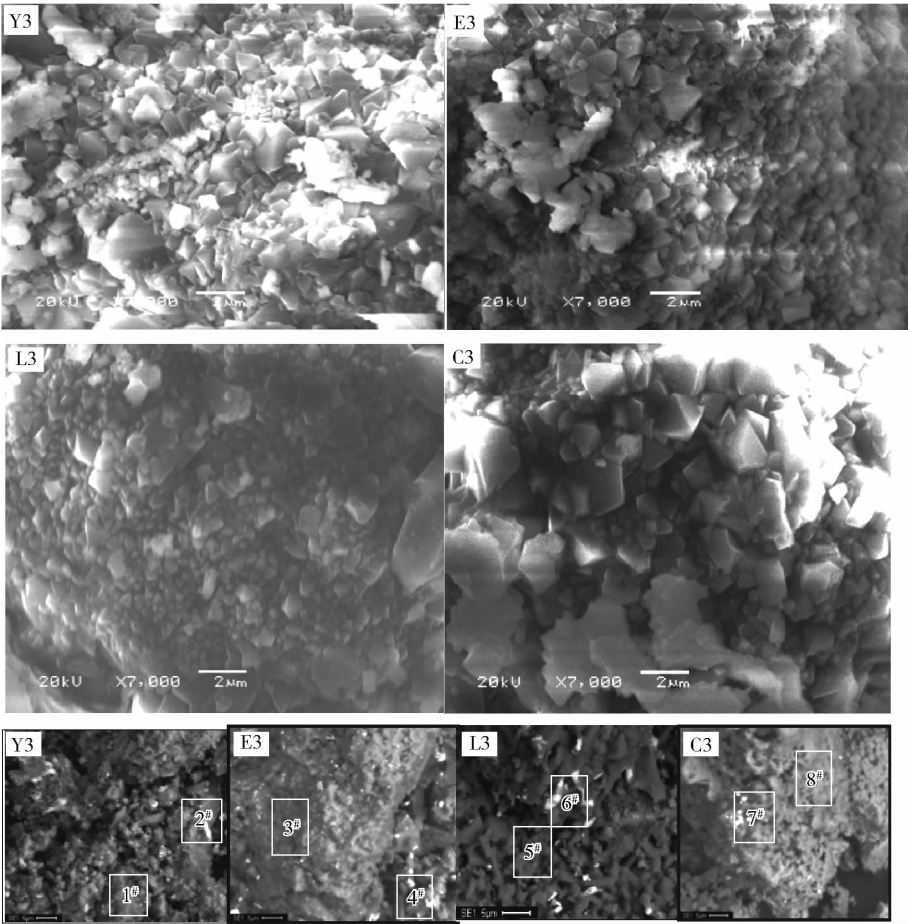


图 6 Y3,E3,L3,C3 在 1 473 K 烧结 3 h 材料微观形貌以及微区 BSE
Fig.6 Y3 , E3 , L3 , C3 were sintered at 1 473 K for 3 h , and the microstructure and micro-region BSE were also obtained

表 2 微区中 EDS 分析元素含量(质量分数)

Table 2 EDS analysis in the micro-area of element contents(mass percent)									%
微区	O	Mg	Al	Si	Ca	La	Y	Eu	Ce
1 [#]	12.93	15.32	53.38	11.99	—	—	1.96	—	—
2 [#]	11.41	13.33	32.45	11.34	—	—	29.69	—	—
3 [#]	11.88	20.12	59.47	2.12	0.95	—	—	5.45	—
4 [#]	7.80	16.84	51.85	4.77	3.88	—	—	14.86	—
5 [#]	12.5	20.74	59.53	3.60	—	3.62	—	—	—
6 [#]	11.12	21.15	59.81	3.92	—	4.00	—	—	—
7 [#]	7.38	0.76	62.34	0.73	0.34	—	—	—	28.44
8 [#]	9.51	1.20	85.68	0.56	0.62	—	—	—	2.44

注:“—”代表无数据。

图 6 中 3% Y_2O_3 掺杂烧结样品的 BSE 分析, 观察到明显的灰、白两部分, 其中白色部分主要分布在黑色颗粒间, 但并未出现明显的聚集现象, 对黑白两部分进行 EDS 分析, 发现白色部分的 Y 元素含量显著高于灰色部分, 结合 XRD 分析, 白色部分主要是 YAlO_3 , 而灰色部分主要是 MA 晶粒。进一步对 SEM 图进行局部放大观察, 发现 1 473 K 温度下, 添加的 Y3 晶体发育良好, 形状规则, 烧结过程中产生的气孔主要集中在晶界位置, 分析指出 Y_2O_3 在 MA 烧结过程中形成新相, 并且向主晶相 MA 边界移动^[13], 另一方面, 新相在烧结过程中使气孔扩散速率增加, 这些因素都有助于提升烧结的致密化程度^[20]。

对 3% Eu_2O_3 掺杂烧结产物进行 BSE 分析, 观察到明显的灰、白两部分, 其中白色部分主要分布在黑色颗粒间, 部分白色颗粒较明显聚集, 呈现较大颗粒。通过 EDS 分析灰白两部分, 发现白色部分 Eu 元素含量明显高于灰色部分, 结合 XRD 分析, 确定白色部分主要为 $\text{Ca}_2\text{Eu}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, 而灰色部分主要为 MA 晶粒。进一步对产物的 SEM 图进行局部放大观察, 发现经 1 473 K 烧结 3 h 后的产晶体发育良好, 形状规则, 晶界明显, 晶粒间结合紧密, 分析指出 Eu_2O_3 与铝灰中酸性或中性成分发生反应生成稀土耐高温硅酸盐复杂化合物^[21] $\text{Ca}_2\text{Eu}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, 这些高熔点化合物有助于提升尖晶石材料的烧结性能和高温性能。

3% La_2O_3 掺杂后的烧结产物在微观晶体结构上出现了偏析现象, 同时导致晶界缺陷增多, 这种缺陷的增加反而促进了烧结过程, 使得烧结体结构更加致密, 气孔率显著降低, 从图中可以观察到, 添加 La_2O_3 有效促进了晶粒生长, 晶粒形态完整, 晶界也更加完善, L3 的 SEM 图中明显观察到正八面体 MA 晶体的晶型完整, 颗粒大小清晰可见。对 3% La_2O_3 掺杂的烧结产物进行微区 BSE 分析, 结果显示主要为白黑色区域, 进一步对白黑色部分进行 EDS 分析, 发现黑白两部分的 La 元素含量相差不大, 结合之前的 XRD 分析, 指出 L3 与尖晶石形成了固溶体^[22], 掺杂的金属阳离子成功进入到尖晶石结构中, 通过对 SEM 图进行局部放大观察, 发现在 1 473 K 烧结温度下, L3 晶体发育良好, 形状规则, 晶界清晰明显, 晶粒间结合较紧密, 晶界位置可见气孔, 由晶体化学理论可知, 金属阳离子进入八面体取代

Al^{3+} , 占据其 16 d 位置, 但整体材料仍保持 MA 结构。

对 3% CeO_2 掺杂后的烧结产物进行微区 BSE 分析, 明显观察到灰色、白色两部分, 其中白色部分主要分布在黑色颗粒间, 且有明显聚集现象, 呈现较大区域白色地带, 同时对两部分进行 EDS 分析, 发现白色部分 Ce 元素含量明显高于灰色部分。结合之前 XRD 分析, 指出部分游离的 CeO_2 存在晶粒之间, 因此确定白色部分主要是 CeO_2 , 而灰色部分主要是 MA 晶粒。对 SEM 图进行局部放大观察, 发现在 1 473 K 烧结温度下, C3 晶体发育良好, 形状规则, 颗粒与颗粒间边界清晰可见, 晶粒间结合紧密; 另一方面, Ce^{4+} (1.034 Å) 比 Mg^{2+} (0.660 Å) 离子半径大^[23], 其 4f 电子层结构以及其化学活性使其固溶到 MgO 晶格中, 致使晶格间距增大, 晶格参数改变, 这种晶格畸变和活化有助于提升 MA 的烧结致密化程度。

2.3 稀土氧化物对镁铝尖晶石晶格常数和晶胞体积的影响

铝灰渣中掺杂 3% REO 后, 在 1 473 K 温度下烧结 3 h 后所制备 MA 的晶格常数和晶胞体积见表 3。由表 3 知, 相比未添加稀土氧化物制备的 MA 晶格常数 ($a = 8.073\ 28$), 添加 Y3 制备的 MA 晶格常数 $a = 8.079\ 18$, 添加 E3 制备的 MA 晶格常数 $a = 8.082\ 4$, 高于空白样, 而添加 L3 制备的 MA 晶格常数 $a = 8.068\ 75$, 添加 C3 制备的 MA 晶格常数 $a = 8.063\ 75$, 略低于空白样。Y3 与 E3 制备所得 MA 的晶格常数高于空白样, 这是由于 Y3 与 E3 掺杂产生新相, 新相在晶界偏析, 使得晶界缺陷增加, 起到促进烧结的作用, Y3 与 E3 掺杂制备的 MA 晶体结构更加完整, 晶体发育更好, 晶格常数更接近于理论值; 而 L3 与 C3 掺杂后的烧结产物经 XRD 分析并未产生新相, 这可能是掺杂的金属氧化物固溶进入到尖晶石结构中^[24-25], 由晶体化学理论可知, 金属阳离子进入八面体取代 Al^{3+} , 占据它的 16 d 位置, 会影响尖晶石材料的纯度, 但材料整体仍为 MA 结构。 Ce^{4+} 半径为 0.092 nm, Mg^{2+} 半径为 0.078 nm, 理论上溶剂原子半径和溶质原子半径越相近, 生成固溶体越稳定^[26], 另外 CeO_2 与 MgO 都具有相同的面心立方结构, 具备形成固溶体的条件, 在置换固溶过程中产生缺陷^[27], 随 CeO_2 加入量增大, MgO 结构中缺陷数量增加, 大量结构缺陷为材料烧结提供动力, 烧

结程度更好,使基质结合更紧密。 La_2O_3 在烧结过程中生成 $\text{Al}_2\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}$,其强化烧结机制除了与 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 和 CeO_2 共性的缺陷驱动扩散以外,同晶置换作用生成的 $\text{Al}_2\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}$ 也会起到强化烧结作用,致使 L3 致密化效果优于 Y3、E3 和 C3。

综合分析烧结产物镁铝尖晶石晶格常数和晶胞体积的变化规律(表 3),稀土氧化物掺杂可以强化铝灰渣烧结制备镁铝尖晶石的原因归为以下两点:大离子半径的稀土氧化物掺杂烧结使得稀土离子固溶扩散,加速了气孔消除^[28],促进尖晶石材料烧结;不同稀土氧化物掺杂铝灰渣对烧结制备镁铝尖晶石材料致密性提升有差异,同晶置换作用提升致密性较强。

表 3 掺杂 3% REO,1 473 K 烧结 3 h 制备 MA 晶格常数及晶胞体积

Table 3 The lattice constant and unit cell volume of MA with 3% REO at 1 473 K for 3 h

试样	$a=b=c/(102\text{ pm})$	$v/(106\text{ pm}^3)$
Y3	8.079 18	527.35
E3	8.082 4	527.98
L3	8.068 75	525.31
C3	8.063 75	524.34
不添加	8.073 28	526.2
标准	8.083 1	528.12

3 结论

本研究在铝灰渣传统火法烧结处理的基础上,在原料中微量掺杂稀土氧化物,强化烧结制备镁铝尖晶石材料,探讨微掺稀土氧化物对烧结材料性能的影响规律,并阐明稀土氧化物在强化烧结过程中的微观机制,得到以下主要结论。

1)在铝灰渣等烧结料中微量掺杂 4 种稀土氧化物(Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 La_2O_3 和 CeO_2)可提升产物镁铝尖晶石材料的致密性能。在 1 673 K 温度下烧结 3 h 后,铝灰渣等烧结原料中掺杂 3% Y_2O_3 、3% Eu_2O_3 、3% La_2O_3 和 3% CeO_2 所制备的镁铝尖晶石材料,体积密度由 2.02 g/cm³ 分别变化为 2.04 g/cm³、2.02 g/cm³、2.13 g/cm³ 和 2.07 g/cm³;掺杂 La_2O_3 所得样品的致密性效果优于其他 3 类。

2)铝灰渣等烧结原料中微量掺杂稀土氧化物,能够提升产物镁铝尖晶石材料致密性的原因可以归

为以下两点:大离子半径的稀土氧化物掺杂烧结使得稀土离子固溶扩散,加速了气孔消除,强化了尖晶石材料烧结后的致密性;微掺不同种类稀土氧化物对材料致密性提升的效果有差异,同晶置换作用效果较强。

3)在铝灰渣烧结原料中微量掺杂稀土氧化物烧结制备材料,一方面可以增加烧结体致密性,提升材料体积密度,另一方面微掺稀土氧化物的烧结方式也可以拓宽铝灰渣无害化和资源化路径。

[参考文献]

[1] 张勇,何小娟,喻成龙,等. 二次铝灰烧结制备镁铝尖晶石材料[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(6): 42-49.
ZHANG Yong, HE Xiaojuan, YU Chenglong, et al. Sintering fabrication of magnesia-alumina spinel by secondary aluminum [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(6): 42-49.

[2] ZHANG Y B, XU J M, LIU J C, et al. A novel value-added utilization route for washed residue of secondary aluminum dross: Preparing corundum-spinel ceramic spheres for high-temperature heat storage[J]. Ceramics International, 2024, 50: 1379-1388.

[3] 杨航,申士富,刘海营,等. 二次铝灰工艺矿物学特性研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9(10): 117-125.
YANG Hang, SHEN Shifu, LIU Haiying, et al. Study on mineralogical characteristics of secondary aluminium ash [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(10): 117-125.

[4] EI-SHENNNAWI A W A, MORSI M M, ABDEL-HAMEED S A M. Effect of fluoride nucleating catalysts on crystallization of cordierite from modified basalt-based glasses[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2-3): 1829-1835.

[5] KIM T, KIM D, KANG S. Effect of additives on the sintering of MgAl_2O_4 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 587: 594-599.

[6] 周玉军,唐建洪,唐大才,等. 镁铝尖晶石质耐火材料的开发与应用[J]. 中国金属通报, 2018(8): 193-194.
ZHOU Yujun, TANG Jianhong, TANG Dacai, et al. Development and application of magnesia-alumina spinel refractorie [J]. China Metal Bulletin, 2018(8): 193-194.

[7] ZHANG Y, GUO Z H, HAN Z Y, et al. Feasibility of aluminium recovery and MgAl_2O_4 spinel synthesis from secondary aluminium dross, International Journal of Minerals [J]. Metallurgy and Materials, 2019, 26(3): 309-318.

[8] 侯佳鑫,李占兵,李少鹏,等. 二次铝灰酸解渣温和脱硅制备镁铝尖晶石[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(10): 58-66.
HOU Jiaxin, LI Zhanbin, LI Shaopeng, et al. Preparation of magnesium aluminate spinel and mild desilication of acidolysis residue from secondary aluminum dross [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(10): 58-66.

[9] MA J, ZHU S G, DI P, et al. Influence of La_2O_3 addition on

- hardness, flexural strength and microstructure of hot-pressing sintered WC-MgO bulk composites[J]. *Materials and Design*, 2011, 32(4): 2125-2129.
- [10] REN C Z, WU S, WANG W L, et al. Recycling of hazardous and industrial solid waste as raw materials for preparing novel high-temperature-resistant sulfoaluminate-magnesia aluminum spinel cement[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 64: 105550.
- [11] MA Z Y, MA H R, BA M F, et al. The influence of secondary aluminum ash sintering grinding fine powder in the mechanical properties and shrinkage characteristics of Portland cement matrix[J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 89: 109244.
- [12] KONG L B, ZHANG T S, MA J, et al. Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of Y_2O_3 , La_2O_3 and CeO_2 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 372(1): 290-299.
- [13] SARKAR R, DAS S K, BANERJEE G. Effect of additives on the densification of reaction sintered and presynthesised spinels[J]. *Ceramics International*, 2003, 29(1): 55-59.
- [14] 刘颖, 张俊杰, 沈汉林, 等. 二次铝灰资源化研究进展[J]. *稀有金属*, 2022, 48(2): 277-287.
- LIU Ying, ZHANG Junjie, SHEN Hanlin, et al. Research progress of secondary aluminum dross resource utilization[J]. *Rare Metals*, 2022, 48(2): 277-287.
- [15] 吴珍, 张晓玉, 陈中楠, 等. 二次铝灰危险废物的资源化利用技术研究进展[J]. *再生资源与循环经济*, 2022, 15(12): 39-41.
- WU Zhen, ZHANG Xiaoyu, CHEN Zhongnan, et al. Advances in reutilization technologies of hazardous secondary aluminum dross[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy*, 2022, 15(12): 39-41.
- [16] 沈汉林. 二次铝灰的理化特性和全组分资源化研究及应用[D]. 北京: 北京科技大学, 2022.
- SHEN Hanlin. Characteristics of secondary aluminum dross and research and application of its total resource utilization[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022.
- [17] 石志平, 姜澜, 杨洪亮. 铝灰的回收处理及资源化利用研究现状[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(9): 21-25.
- SHI Zhiping, JIANG Lan, YANG Hongliang. Research status of recycling and resource utilization of aluminum dross[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2020, 52(9): 21-25.
- [18] QIU G M, LI X K, QIU T, et al. Application of rare earths in advanced ceramic materials[J]. *Journal of Rare Earths*, 2007, 25(2): 281-286.
- [19] 高宇, 刘万超, 庄玲云, 等. 二次铝灰资源综合利用制备氧化铝技术研究[J]. *轻金属*, 2022, (11): 16-20.
- GAO Yu, LIU Wanchao, ZHUANG Lingyun, et al. Study on preparation of alumina by comprehensive utilization of secondary aluminum dross resources[J]. *Light Metals*, 2022, (11): 16-20.
- [20] QU H X, WU Q, WEN H Q. Effect of CeO_2 additives on the microstructure and mechanical properties of WC-Al₂O₃ composites[J]. *Baosteel Technical Research*, 2015, 9(3): 17-22.
- [21] CHEN C, LI X L, FENG Y, et al. Optimization of CeO_2 as sintering aid for Tb₃Al₅O₁₂ Faraday magneto-optical transparent ceramics[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(6): 2517-2521.
- [22] HASSAN M M, DHOLABHAI P P, DEY S, et al. Reduced grain boundary energies in rare-earth doped MgAl₂O₄ spinel and consequent grain growth inhibition[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(13): 4043-4050.
- [23] SHI Z M, PAN F, LIU D Y, et al. Effect of Ce^{4+} -modified amorphous SiO₂ on phase transformation towards α -cordierite[J]. *Materials Letters*, 2002: 57(2): 409-413.
- [24] 李勇. 二次铝灰的危险特征及其转化机制[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2021.
- LI Yong. Hazards of secondary aluminum dross and its transformation mechanism in treatment[D]. Lanzhou University of Technology, 2021.
- [25] YANG J Z, TIAN L, MENG L Y, et al. Thermal utilization and strategies for secondary aluminum dross: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 351: 119939.
- [26] NAIK P P, TANGSALI R B. Enduring effect of rare earth (Nd^{3+}) doping and γ -radiation on electrical properties of nanoparticle manganese zinc ferrite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 723: 266-275.
- [27] 陈辛, 曾祥会, 方伟, 等. 二次铝灰制备高强度陶粒及其性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(2): 618-625.
- CHEN Xin, ZENG Xionghui, FANG Wei, et al. Preparation and properties of high strength ceramics from secondary aluminum ash[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(2): 618-625.
- [28] KONG L B, MA J, HUANG H. MgAl₂O₄ spinel phase derived from oxide mixture activated by a high-energy ball milling process[J]. *Materials Letters*, 2002, 56(3): 238-243.

Effect of trace addition of rare earth oxides in aluminum ash slag on the compactness of magnesium aluminum spinel materials prepared by sintering

WANG Rixin¹, ZENG Siqi¹, DENG Yakun¹, WANG Guoqing², ZHANG Yong¹

(1. Institute of Applied Physics, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330006, China;

2. Jiangxi Huagan Henghao Environmental Protection Technology Company, Fuzhou 331800, China)

Abstract: Aluminum dross is a solid waste produced in the electrolytic aluminum and recycled aluminum processes. Its main components are metallic aluminum, alumina, aluminum nitride and magnesia-aluminum spinel. By regulating the phase composition content of aluminum dross, magnesia-aluminum spinel materials can be prepared by solid-phase sintering. Rare earth oxides can promote the sintering densification and grain development and growth of magnesia-aluminum spinel materials. This study investigated the influence of trace doping of four rare earth oxides (Y_2O_3 , Eu_2O_3 , La_2O_3 and CeO_2) in the raw materials for preparing magnesia-aluminum spinel materials using aluminum ash slag on the performance of sintered materials. And the microscopic mechanism of rare earth oxides during the enhanced sintering process was explored, and the following main conclusions were obtained. The results show that Doping with four rare earth oxides (Y_2O_3 , Eu_2O_3 , La_2O_3 and CeO_2) can enhance the density performance of magnesium-aluminum spinel materials prepared by sintering aluminum ash. Magnesium-aluminum spinel materials were obtained by doping 3% Y_2O_3 , 3% Eu_2O_3 , 3% La_2O_3 and 3% CeO_2 in aluminum ash and sintering at 1 673 K for 3 hours. The volume density of the material changed from 2.02 g/cm³ to 2.04, 2.02, 2.13 and 2.07 g/cm³ respectively. The compactness effect of the sintered body strengthened by La_2O_3 doping was better than that of the other three types. During the doping and sintering process of rare earth oxides with large ionic radii, rare earth ions undergo solid solution diffusion. This diffusion process accelerates the elimination of pores, thereby promoting the sintering of spinel materials. The effect of different rare earth oxide doped aluminum ash slag on improving the density of magnesium-aluminum spinel materials prepared by sintering varies. Among them, the isomorphic displacement effect significantly enhances the density of the material. Aluminum-ash slag is a solid waste produced in the process of electrolytic aluminum and recycled aluminum. By regulating the phase composition of aluminum-ash slag, magnesia-aluminum spinel materials can be prepared by solid phase sintering. At the same time, the effect of doping modification of rare earth oxides on the density of materials is studied. The results show that doping of four kinds of rare earth oxides (Y_2O_3 , Eu_2O_3 , La_2O_3 and CeO_2) can improve the densification properties of MgAl_2O_4 spinel materials prepared by sintering of aluminum-ash slag. The bulk density of MgAl_2O_4 spinel was changed from 2.02 g/cm³ to 2.04, 2.02, 2.13 and 2.07 g/cm³ by sintering of 3% Y_2O_3 , 3% Eu_2O_3 , 3% La_2O_3 and 3% CeO_2 doped aluminum-ash slag at 1 673 K for 3 h. La_2O_3 doping enhances the densification of sintered body better than other 3 types. Rare-earth oxide doping sintering with large ion radius makes rare-earth ion solid solution diffusion, diffusion accelerates the elimination of pores and promotes the sintering of spinel materials. Different rare-earth oxides doped alumina ash have different effects on the densification of MgAl_2O_4 spinel materials prepared by sintering, and the densification is stronger by isomorphic substitution.

Key words: aluminum ash; magnesium-aluminum spinel; rare earth oxides; La_2O_3 ; Y_2O_3 ; strengthening sintering; dense performance; isomorphic displacement