

综合利用与环保

引文格式:张勇,曾思琪,邓雅坤,等. 铝灰渣烧结制备镁铝尖晶石材料过程中杂质对材料体积密度的影响研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(3): 135-143.

ZHANG Yong, ZENG Siqi, DENG Yakun, et al. The influence of impurities on the bulk density of magnesite-alumina spinel materials during the sintering process of aluminum slag[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(3): 135-143.

铝灰渣烧结制备镁铝尖晶石材料过程中杂质对材料体积密度的影响研究

张 勇, 曾思琪, 邓雅坤, 韦 江, 王日昕

(江西省科学院 材料与智能制造研究所, 江西南昌 330006)

[摘 要] 铝灰渣是电解铝及再生铝生产流程中产生的典型工业固体废物。本研究通过调控铝灰渣的物相组成,采用固相烧结法制备镁铝尖晶石(MA)材料,并系统探究了铝灰渣中典型杂质对烧结体体积密度的影响规律。结果表明, SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 这4种杂质均可提升铝灰渣基MA烧结材料的体积密度。在1400℃烧结温度下保温3h的工艺条件下,当铝灰渣中分别引入5% SiO_2 、5% CaO 、4.5% Fe_2O_3 和6% TiO_2 烧结制备MA材料,材料体积密度由 $2.02\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 分别变化为2.03、2.05、2.21和 $2.04\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。其中, Fe_2O_3 对材料的致密化促进作用优于 TiO_2 与 CaO ,而 SiO_2 的致密化效果较弱。不同杂质提升MA材料体积密度的作用机制存在差异: SiO_2 与 CaO 在烧结过程中可形成低熔点液相,通过液相烧结效应强化传质过程,进而促进材料致密化; Fe_2O_3 则会与体系中的组分发生反应,生成与MA相共晶的 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 相,促使材料微观结构形成多闭孔特征,从而提升体积密度; TiO_2 在烧结过程中会生成 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Ti}_x\text{O}_{(2x+3y+4z)/2}$ 小颗粒相,该相可富集于MA大颗粒的晶界处,发挥晶界粘结作用,实现材料致密化。此外,烧结过程中杂质离子的扩散行为,也是导致MA材料体积密度发生变化的重要原因。

[关键词] 铝灰渣; 烧结; 镁铝尖晶石; 杂质; 体积密度; 物相转变; 影响机理

[中图分类号] X758; TF821 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6103(2026)03-0135-09

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.03.014

铝灰渣是电解铝与再生铝生产过程中产生的典型工业固废,2024年全国铝灰渣排放量已超500万t。当前,铝灰渣资源化利用率偏低,大部分以堆存处置为主,不仅造成铝资源的严重流失,更引发了一系列环境问题^[1,2]。其中,铝灰渣中含有的氮化

铝(AlN)经雨水淋溶后会释放氨气,而其携带的盐类化合物易导致土壤盐碱化;同时,受生产工艺与原料来源差异的影响,部分铝灰渣还含有氟、氯元素及重金属等污染物,易造成浸出毒性超标,对生态环境构成潜在威胁^[3,4]。因此,铝灰渣的污染管控与资源化利用已成为行业关注的焦点。

铝灰渣中铝元素总含量较高,但铝元素在各物相中的分布存在显著不均,既包含可溶性铝组分,也存在大量难溶性铝相^[5]。在铝灰渣提铝技术中,湿法酸性浸出工艺的金属铝浸出率仅为30%~60%,存在可溶性铝浸出不彻底、难溶性铝无法有效提取的弊端。现阶段,铝灰渣短流程高值化处置技术多

[收稿日期] 2025-11-24 [修订日期] 2025-12-29

[录用日期] 2025-12-31 [出版日期] 2026-06-01

[第一作者] 张勇(1989—),男,博士,助理研究员,主要从事固体废物资源化利用研究。

[通信作者] 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。

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

聚焦于火法烧结工艺,其中,以铝灰渣为原料通过火法烧结制备尖晶石基材料,被认为是实现铝灰渣资源化利用的有效途径之一^[6,7]。铝灰渣火法烧结制备尖晶石基材料具备显著的理论与技术优势: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 SiO_2 ,金属氧化物 CaO 、 Fe_2O_3 和 TiO_2)具有较高自由能,相较于纯相 Al_2O_3 、 MgO 反应生成尖晶石,以铝灰渣为原料可有效降低反应的自由能垒;③铝灰渣中自带 MgAl_2O_4 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。综上,以铝灰渣为原料经火法烧结制备尖晶石基材料具有充分的理论可行性^[8-10]。

现阶段,铝灰渣火法烧结制备尖晶石材料的研究多聚焦于烧结工艺参数的优化。研究发现铝灰渣与轻烧镁砂进行混合配比,质量比例5:1的情况下,烧结温度 1400°C ,烧结时间3 h,铝灰渣可以制备出镁铝尖晶石材料,材料体积密度达到 $2.02\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,材料抗压强度达到 89.8 MPa ^[8]。进一步研究发现铝灰渣烧结制备的尖晶石基材料拥有一定的抗水化性能,材料水化率达到 8.83% ^[11]。总体来看,现有关于铝灰渣火法短流程高值化处置的研究,多集中于材料种类开发与工艺参数优化等层面,而针对铝灰渣中多组分杂质对烧结材料性能的影响机制研究相对不足。鉴于铝灰渣中杂质含量较高,且在实际烧结反应过程中,不同杂质种类及含量梯度对烧结材料性能存在显著影响,本文针对铝灰渣火法烧结制备尖晶石基材料过程中杂质对材料体积密度的影响展开系统研究,探讨杂质在烧结过程中对铝灰渣基镁铝尖晶石物相组成、微观形貌及体积密度的作用规律,阐明杂质调控材料体积密度的行为机制,以期完善铝灰渣火法高值化处置的理论体系。

1 实验介绍

1.1 实验原料及试剂

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 $200\text{ }\mu\text{m}$ 左右,保存备用。铝灰渣化学成分含量见表1,铝和氧化铝的质量百分比分别为23.67%和23.58%。铝灰渣XRD结果见图1,铝灰渣中主要成分为 Al 、 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 及 AlN ,同时含有 ZnS 、 SiO_2 和

CaO 等成分。实验添加用 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 采用分析纯物质,粘结剂采用3%聚乙烯醇溶液。

表1 铝灰渣化学成分(质量分数)

组分	Al	Al_2O_3	MgO	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2
含量	23.67	23.58	10.65	15.55	4.86	3.44	2.78	2.68

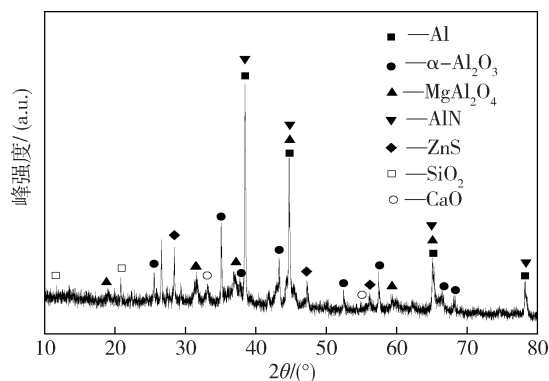


图1 铝灰渣XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of aluminum ash

1.2 实验方法

基于镁铝尖晶石的生成反应式(式(1)),计算合成镁铝尖晶石物相所需氧化镁和氧化铝含量,并以此为依据调控铝灰渣和 MgO 的质量占比,根据前期实验探索,最终确定铝灰渣与氧化镁质量比例1:0.2为较优配方烧结条件。杂质试验:分别外掺 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 氧化物作为外源添加组分,研究其对烧结体体积密度的影响。具体物质比例设置, SiO_2 含量梯度设置为5%、10%、15%和20%; CaO 含量梯度设置为2%、5%、10%和15%; Fe_2O_3 含量梯度设置为3%、4.5%、6%和9%; TiO_2 含量梯度设置为2%、6%、10%和15%。试验操作流程如下所述。

1)准确称取各原料并配制总质量为10 g的生料粉体放入振动机中进行混合,混合15 min后取出备用。

2)在粉体中加入粘结剂(3%聚乙烯醇溶液)并混合均匀,然后将其放入液压成型机,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(每组5块砖体),将压制的试样置于378 K烘箱中干燥2 h,干燥完成后取出备用。

3)将干燥后的圆柱体生料置于管式烧结炉中

烧结,调控烧结温度与保温时间,待反应结束样品(镁铝尖晶石 MgAl_2O_4 (MA))随炉自然冷却,然后取出熟料,待检测分析。主要目标物质生成反应见式(1)。



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。采用 Jade6.5 软件分析物质晶格常数变化特征。

2 结果与讨论

2.1 不同烧结温度、不同含量杂质对铝灰渣烧结制备镁铝尖晶石材料体积密度影响

前期研究已证实,将铝灰渣与轻烧镁砂(MgO)按1:0.2的质量比混合,在1400℃下烧结3h,可制备出微观晶体呈紧密排列正八面体形貌的镁铝尖晶石材料^[8]。在1200~1500℃的烧结温度范围内,烧结3h,添加不同含量梯度杂质与未添加杂质的镁铝尖晶石(MA)材料体积密度变化规律如图2所示。结果表明,在1200~1400℃范围内,随烧结温度升高,MA材料的体积密度由1.81 g·cm⁻³增加到2.02 g·cm⁻³。当温度高于1400℃时,MA体积密度略有下降(从2.02 g·cm⁻³降至1.99 g·cm⁻³)。结果表明,铝灰渣烧结制备MA的较优烧结温度为1400℃。

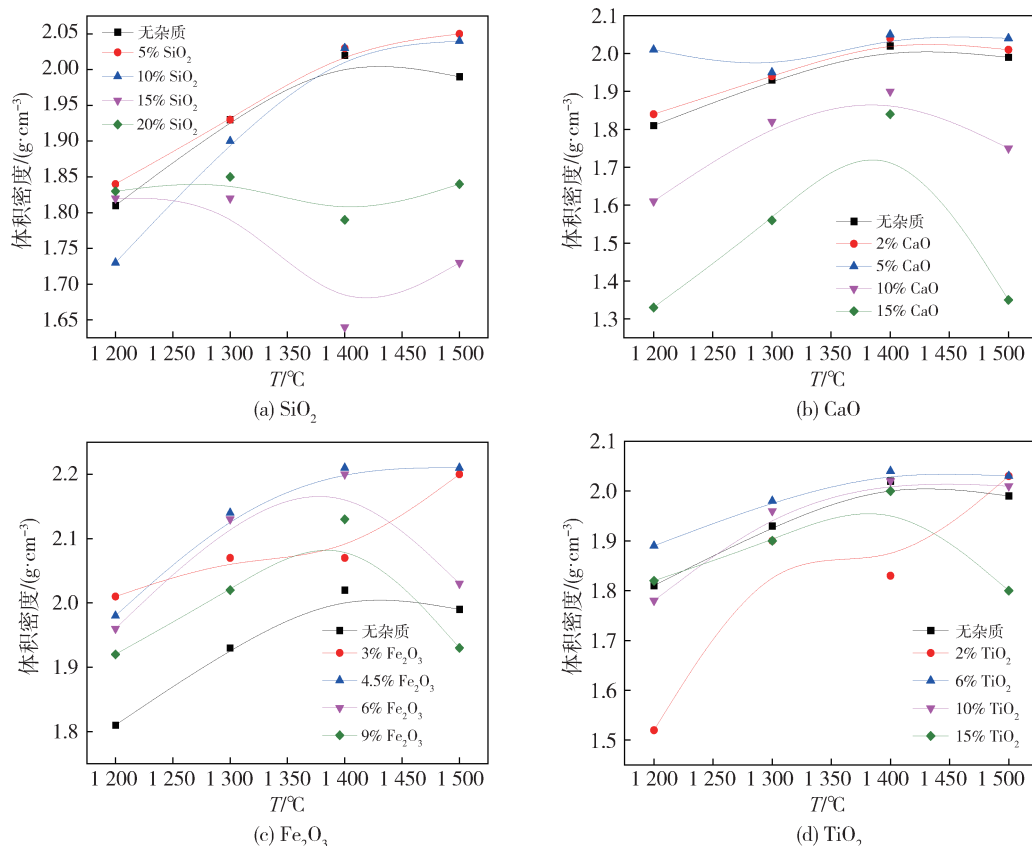


图2 1200~1500℃,烧结3h,不同杂质不同含量梯度对MA体积密度的影响

Fig. 2 The influence of different impurities and different content gradients of 1200~1500℃ for 3 h on the volume density of MA

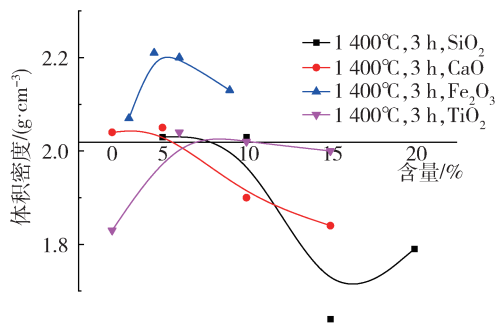
在烧结温度1400℃、烧结时间3h的条件下,不同种类及含量杂质对镁铝尖晶石(MA)材料体积密

度的影响规律如图3所示。未掺杂质的对照组(CK)试样体积密度为2.02 g·cm⁻³,当外掺杂质含量

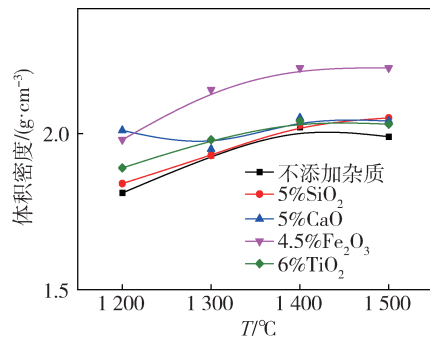
分别为5%SiO₂、5%CaO、4.5%Fe₂O₃和6%TiO₂时,所制备MA材料的体积密度依次提升至2.03、2.05、2.21和2.04 g·cm⁻³。

可见,上述四种杂质均能提升铝灰渣基MA烧结材料的致密度,其中以4.5%Fe₂O₃掺杂试样的体

积密度增幅最大,达到2.21 g·cm⁻³。上述结果表明,铝灰渣中杂质的种类与含量是调控MA材料体积密度的关键因素;不同杂质对材料的致密化作用存在差异,氧化铁对材料致密作用优于二氧化钛和氧化钙,而二氧化硅作用效果最弱。



(a) 掺入不同杂质对材料体积密度的影响



(b) 烧结温度对掺入不同杂质后烧结材料密度的影响

图3 1400℃,烧结3 h,掺入不同杂质含量对材料体积密度的影响及烧结温度对掺入不同杂质后烧结材料体积密度的影响

Fig. 3 The influence of different impurities on the density of materials with the of content at 1400℃, 3 h And the influence of sintering temperature on the density of fixed impurities, different impurities

2.2 不同杂质在不同温度条件下对MA材料形貌和成分的影响

不同杂质掺量、不同烧结温度下试样的微观形貌如图4所示,其微区元素组成的EDS分析结果见表2。

当SiO₂添加量为5%时,烧结温度由1200℃升至1500℃,1200℃烧结SEM图中出现棒状物,结合XRD物相分析与EDS微区检测结果,棒状物主要物相为Mg₂SiO₄;当温度升高至1300℃时,棒状晶体转变为较厚的羽绒状镁橄榄石,该形貌特征有助于填充晶粒间隙、减少孔隙率,从而提升材料组织结构的致密性;1400℃烧结试样的SEM图像中则以八面体晶体为主,经XRD与EDS联合表征,确定该八面体晶体为镁铝尖晶石(MA)物相。

当CaO添加量为5%时,烧结温度由1200℃升高至1500℃,1200℃烧结试样的微观形貌即以八面体晶体为主要特征,随烧结温度升高,试样中逐渐出现八面体与平板状晶体共存的形貌,且晶粒排列的紧密程度逐步提升,材料微观组织结构趋向致密化。

当Fe₂O₃添加量为4.5%时,烧结温度由1200℃升高到1500℃,1200℃烧结试样的SEM图中可观察到八面体晶体轮廓,但晶体间气孔可见,随

温度升高,气孔特征愈发显著,1200℃和1300℃烧结试样的微观组织整体呈现疏松状态,晶粒连续性较差;当烧结温度升至1400℃,试样微观结构中出现大量闭气孔,成为提升材料致密度的关键因素。

当TiO₂添加量为6%时,1200℃烧结试样的晶粒结合状态较为紧密;继续升高烧结温度,晶粒间的界线逐渐清晰,且在MA大颗粒的表面及晶界处可观察到明显的亮白细小颗粒相^[12,13],结合EDS元素分析与XRD物相分析结果,证实该细小颗粒为含钛化合物。

本研究结果表明, SiO₂与CaO通过形成低熔点相提升材料体积密度的作用效果,弱于TiO₂通过生成第二相产生的致密化效应,更低于Fe₂O₃通过诱导形成闭气孔带来的致密化作用^[14,15]。

2.3 1200~1500℃下添加不同杂质时铝灰渣焙烧物相演变

不同杂质掺杂试样在不同烧结温度下保温3 h的物相演变规律如图5所示。

当SiO₂掺量为5%时,1200℃烧结试样的主要物相为MgAl₂O₄、Al₂O₃和Mg₂SiO₄,此温度下MgO与SiO₂发生反应生成Mg₂SiO₄,刚玉相未完全反应,温度升至1300℃时,烧结试样主要物相转变为

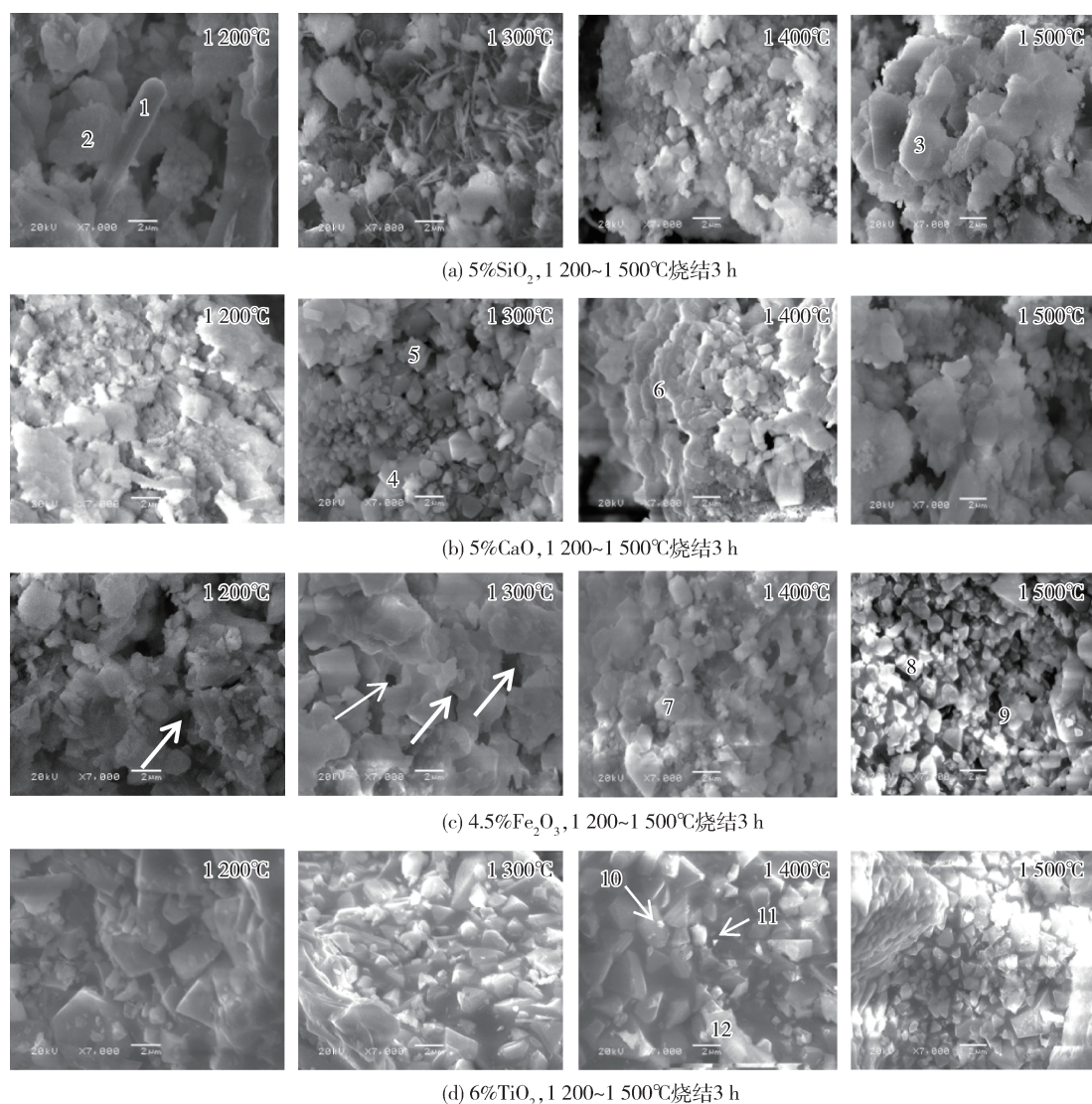


图4 添加不同杂质在不同烧结温度下所制备MA材料微观形貌图

Fig. 4 SEM images of MgAl₂O₄ spinel powders with impurities at different sintering temperatures

MgAl₂O₄和(Ca, Na)(Si, Al)₄O₈, 升温使得Mg₂SiO₄溶解, SiO₂、CaO和Al₂O₃等反应生成热力学上更稳定的(Ca, Na)(Si, Al)₄O₈, 杂质的析出利于主晶相MgAl₂O₄结晶度的提高, XRD中MgAl₂O₄峰强提高, 在1 400℃与1 500℃烧结条件下, 主要物相为MgAl₂O₄, 未见其他明显物相, 且两温度下衍射峰强度基本相当, 1 500℃时MgAl₂O₄的特征峰强度相比1 400℃略有下降。可见在烧结后期, 体系内橄榄石相及(Ca, Na)(Si, Al)₄O₈相发生溶解。

当CaO掺量为5%时, 1 200℃烧结试样的主要物相为MgAl₂O₄、Al₂O₃和Ca₂Al₂SiO₇, 烧结前期CaO与Al₂O₃、SiO₂反应生成Ca₂Al₂SiO₇, 刚玉相未完全

反应, 1 300℃烧结主要物相为MgAl₂O₄、Al₂O₃和CaAl₂Si₂O₈, 但MgAl₂O₄结晶度明显提高, 衍射峰强度提高, 1 400℃和1 500℃烧结, 物相为MgAl₂O₄, 未见其他明显物相, 1 400℃烧结MgAl₂O₄衍射峰强度基本与1 300℃烧结相同, 1 500℃烧结, MgAl₂O₄衍射峰强度略有下降。烧结后期, 主要物相为MgAl₂O₄, 长石相溶解。

当Fe₂O₃掺量为4.5%时, 1 200℃烧结主要物相成分为MgAl₂O₄、Al₂O₃和(Mg, Fe)₂SiO₄, 1 300℃烧结主要物相为MgAl₂O₄、Al₂O₃和(Mg, Fe)₂SiO₄, Al₂O₃存在的原因是烧结反应不完全, 1 400℃和1 500℃烧结, 主要物相为MgAl₂O₄和(Mg, Fe)₂SiO₄, 刚玉相消

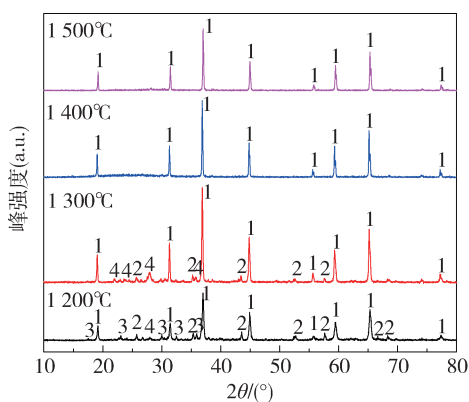
失, MgAl_2O_4 衍射峰强度高于 $1\ 200^\circ\text{C}$ 和 $1\ 300^\circ\text{C}$ 烧结, 同时说明 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 在高温条件可以稳定存在。烧结过程除了 MgAl_2O_4 相的存在, 一直伴有 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 。

当 TiO_2 掺量为 6% 时, $1\ 200^\circ\text{C}$ 烧结主要物相成分为 MgAl_2O_4 、 Al_2O_3 和 $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Ti}_9\text{O}_{25}$, Al_2O_3 未反应完全, 同时生成含钛化合物, $1\ 300^\circ\text{C}$ 烧结主要物相为 MgAl_2O_4 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 $\text{MgAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, MgAl_2O_4 峰提高的同时, 刚玉相转化为长石相, 含钛化合物依然存在, $1\ 400^\circ\text{C}$ 烧结主要物相为 MgAl_2O_4 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 $\text{MgAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 与 $1\ 300^\circ\text{C}$ 烧结物相种类相一致, MgAl_2O_4 衍射峰强度略有降低, $1\ 500^\circ\text{C}$ 烧结主要物相为 MgAl_2O_4 和 $\text{MgAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, 长石相溶解。烧结过程发现 MgAl_2O_4 相的存在, 一直伴有 $\text{MgAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 。EDS 能谱分析与 XRD 物相分析结果相一致。综上, 烧结材料微观形貌变化和物相的变化规律与材料的体积密度变化相吻合。

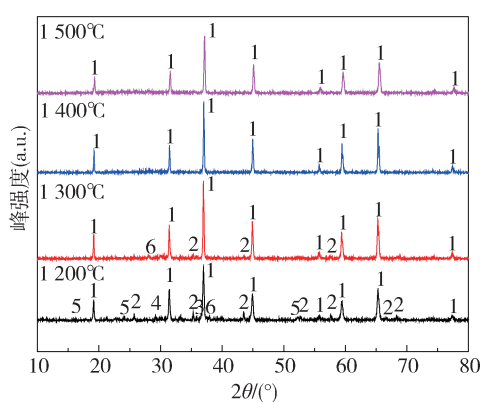
表2 图4中各样点元素含量分析(质量分数)

Table 2 The analysis of points in Fig. 4 (mass fraction) %

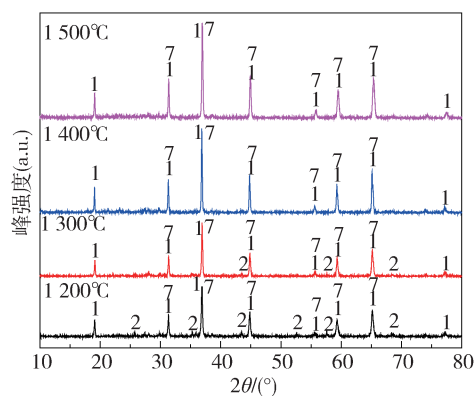
分析样点	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Ti
1 [#]	11.43	15.28	51.79	17.64	3.85	—	—
2 [#]	10.99	12.95	69.69	4.75	1.62	—	—
3 [#]	10.88	15.90	63.73	2.66	3.10	—	—
4 [#]	10.55	10.83	37.22	10.20	27.10	—	—
5 [#]	11.01	19.29	62.03	1.43	1.77	—	—
6 [#]	10.09	20.03	64.23	0.81	1.64	—	—
7 [#]	8.91	14.50	41.83	12.24	2.54	19.97	—
8 [#]	7.05	15.09	43.44	9.12	3.31	21.99	—
9 [#]	9.59	16.64	44.57	5.40	4.19	19.61	—
10 [#]	7.37	11.26	44.02	4.8	15.76	—	16.72
11 [#]	12.75	13.19	41.62	10.80	4.03	—	17.51
12 [#]	10.59	4.71	65.84	11.46	3.41	—	3.99



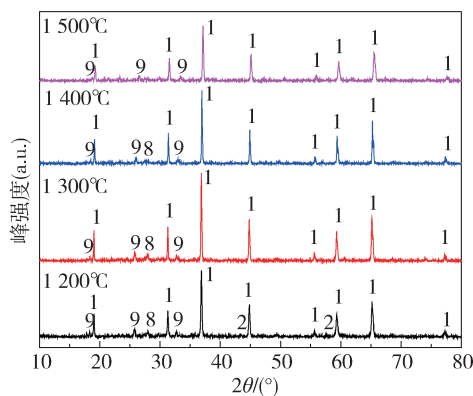
(a) 5% SiO_2 , $1\ 200\sim 1\ 500^\circ\text{C}$ 烧结 3 h



(b) 5% CaO , $1\ 200\sim 1\ 500^\circ\text{C}$ 烧结 3 h



(c) 4.5% Fe_2O_3 , $1\ 200\sim 1\ 500^\circ\text{C}$ 烧结 3 h



(d) 6% TiO_2 , $1\ 200\sim 1\ 500^\circ\text{C}$ 烧结 3 h

1- MgAl_2O_4 ; 2- Al_2O_3 ; 3- Mg_2SiO_4 ; 4-(Ca, Na)(Si, Al) $_4\text{O}_8$; 5- $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; 6-(Na, Ca)($\text{Al}, \text{Si}, \text{Al}$) $_3\text{O}_8$; 7-(Mg, Fe) $_2\text{SiO}_4$; 8- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; 9- $\text{MgAl}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

图5 不同杂质在不同烧结温度下烧结 3 h 材料物相组成

Fig. 5 XRD patterns of MgAl_2O_4 spinel powders with impurities at different sintering temperatures for 3 h

2.4 1 200~1 500℃下添加不同杂质时铝灰渣焙烧产物镁铝尖晶石(MA)的晶格常数变化

由表3可知,在1 200~1 500℃的烧结温度区间内,镁铝尖晶石(MA)的晶格常数随温度升高呈现先增大后减小的变化趋势。具体而言,1 200~1 300℃烧结温度范围内,MA晶格参数增大。当温度升至1 400℃,MA晶格参数开始减小,1 500℃时,MA晶格常数最小。MA晶格常数随烧结温度的演变规律,与其体积密度先升高后降低的变化趋势高度一致。这一现象与杂质离子的溶解-析出及扩散行为密切相关^[16,17],而离子的迁移过程可强化烧结体系内的传质作用,进而推动材料的致密化进程^[18]。

表3 添加不同杂质在不同烧结温度下所制备MA材料的晶格常数

Table 3 Lattice constants of impurities-added spinel MA at different sintering temperatures.

烧结温度/℃	MA的晶格常数			
	5%SiO ₂	5%CaO	4.5%Fe ₂ O ₃	6%TiO ₂
1 200	8.076 23	8.074 28	8.086 28	8.087 49
1 300	8.089 67	8.078 76	8.088 52	8.090 62
1 400	8.079 13	8.071 87	8.087 25	8.080 34
1 500	8.060 7	8.051 85	8.071 06	8.047 66

2.5 材料体积密度提高的机理及验证实验

根据烧结物相结果,同时结合SEM分析,探讨4种杂质对铝灰渣烧结制备MA材料体积密度的影响机制。

1)SiO₂:烧结温度升至1 200℃时,体系中生成棒状Mg₂SiO₄(式(2));1 300℃时,体系中发现片状羽绒状物质,结合XRD与EDS分析,片状羽绒物质为(Ca, Na)(Si, Al)₄O₈。(1 400~1 500℃时,(Ca, Na)(Si, Al)₄O₈溶解,主要烧结产物为MA。



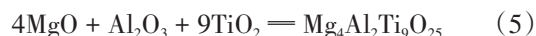
2)CaO:烧结温度升至1 200℃时,体系中生成Ca₂Al₂SiO₇(式(3));1 300℃时,体系中生成CaAl₂Si₂O₈(式(4));1 400~1 500℃时,体系中长石相物质转化较为完全,主要为MA。



杂质SiO₂和CaO对铝灰渣烧结制备MA的影响主要是通过离子扩散以及液相烧结。

3)Fe₂O₃:烧结温度在1 200~1 500℃时,体系中一直存在(Mg, Fe)₂SiO₄固溶体,在烧结过程中使得材料微观结构多闭孔。

4)TiO₂:烧结温度升至1 200℃时,结合XRD与EDS分析,发现体系中生成含钛小颗粒物相Mg₄Al₂Ti₉O₂₅(式(5));1 300℃时,含钛类小颗粒物相发生转化,体系中生成MgAl₂Ti₃O₁₀(式(6));1 400~1 500℃时,MgAl₂Ti₃O₁₀一直稳定存在。



综上,氧化钙和二氧化硅以离子扩散与液相烧结为主要作用机制,氧化铁在烧结过程中主要通过离子固溶强化材料微观结构使得烧结体致密,二氧化钛对致密化的贡献源于离子扩散及含钛小颗粒物相的协同作用。Fe₂O₃比例对铝灰渣烧结制备MA体积密度增加效果优于SiO₂、CaO和TiO₂,Fe₂O₃比例在4.5%较合适。根据原始铝灰渣成分比例含量,调控Fe₂O₃比例至4.5%,其余主要组分含量为23.32%Al₂O₃、10.53%MgO、15.38%SiO₂、4.81%CaO和2.65%TiO₂,此配比条件下,1 400℃烧结3 h,烧结材料体积密度为2.30 g·cm⁻³,产品适用在陶瓷材料和炉膛内衬砖等应用领域。

3 结论

1)当外掺5%SiO₂进行铝灰渣基镁铝尖晶石(MA)材料烧结时,1 200℃与1 300℃条件下体系内分别生成Mg₂SiO₄和(Ca, Na)(Si, Al)₄O₈杂质相,高温条件下杂质相的溶解是提升材料致密度的关键因素。当外掺5%CaO时,在铝灰渣烧结制备MA材料过程中,1 200和1 300℃烧结生成Ca₂Al₂SiO₇和CaAl₂Si₂O₈,在1 400~1 500℃时,长石相溶解,强化材料的致密性。SiO₂和CaO低熔点相在固相反应过程中降低粘度,改善烧结过程。4.5%Fe₂O₃在铝灰渣烧结制备MA材料过程中,1 200~1 500℃烧结过程中均生成与MA共晶的(Mg, Fe)₂SiO₄,材料微观多闭孔结构,体积密度提高。6%TiO₂在铝灰渣烧结制备MA材料过程中,1 200~1 500℃烧结过程中生成Mg_xAl_yTi_zO_{(2x+3y+4z)/2}小颗粒相,聚集在大颗粒晶界处,起到很好的粘结作用。铝灰渣中杂质的种类与含量是调控MA材料体积密度的核心因素,不同杂质对材料的致密化作用存在差异,其中氧化铁的致密化效果最优。

2)氧化铁在烧结过程中主要通过离子固溶强化材料微观结构使得材料致密性提高,氧化钙和二氧化硅则以离子扩散与液相烧结为主要作用机制。而二氧化钛对致密化的贡献源于离子扩散及含钛小颗粒物相的协同作用。

3)参考实验铝灰渣中各杂质组分:23.32% Al_2O_3 、10.53% MgO 、15.38% SiO_2 、4.81% CaO 、4.5% Fe_2O_3 和2.65% TiO_2 ,铝灰渣配制轻烧镁砂(MgO)可以烧结制备体积密度 $2.30\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的MA材料。

[参考文献]

- [1] 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
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 张勇, 何小娟, 何运财, 等. 二次铝灰烧制镁铝尖晶石固相反应动力学及材料耐水室性能[J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(6): 123-126.
ZHANG Yong, HE Xiaojuan, HE Yuncai, et al. Solid-state reaction kinetics and water corrosion resistance of magnesia-alumina spinel by sintering of secondary aluminium dross [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2022, 13(6): 123-126.
- [12] SSRKAR R, BANNERJEE G. Effect of addition of TiO_2 on reaction sintered $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ spinels [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(12): 2133-2141.
- [13] 陈辛, 曾祥会, 方伟, 等. 二次铝灰制备高强度陶瓷及其性能研究[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.
- [14] 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.
- [15] BAUDIN C, OSENDI M I, MOYA J S. Solid solution of TiO_2 in mullite [J]. Journal of Materials Science Letters, 1983, 2(5): 185-187.
- [16] 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.
- [17] ZHU X Y, JIN Q, YE Z. Life cycle environmental and economic assessment of alumina recovery from secondary aluminum dross in China [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 277: 123291.
- [18] 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.

The influence of impurities on the bulk density of magnesia–alumina spinel materials during the sintering process of aluminum slag

ZHANG Yong, ZENG Siqi, DENG Yakun, WEI Jiang, WANG Rixin

(Institute of Materials and Intelligent Manufacturing, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330006, China)

Abstract: Aluminium slag is a typical industrial solid waste generated in the production process of electrolytic aluminium and recycled aluminium. In this study, by regulating the phase composition of aluminium slag, magnesium aluminate spinel (MA) materials were prepared using the solid-state sintering method, and the effects of typical impurities in aluminium slag on the bulk density of the sintered body were systematically investigated. The results show that the four impurities SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 and TiO_2 can all increase the bulk density of aluminium slag-based MA sintered materials. Under the process conditions of sintering at $1\,400^\circ\text{C}$ for 3 h, when 5% SiO_2 , 5% CaO , 4.5% Fe_2O_3 and 6% TiO_2 were respectively added to the aluminium slag to sinter MA materials, the bulk density of the materials changed from $2.02\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ to 2.03, 2.05, 2.21 and $2.04\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectively. Among them, Fe_2O_3 promotes densification better than TiO_2 and CaO , while the densification effect of SiO_2 is relatively weak. The mechanisms by which different impurities enhance the bulk density of MA materials differ: SiO_2 and CaO can form low-melting-point liquid phases during sintering, strengthening the mass transfer process through liquid-phase sintering effects and thereby promoting material densification; Fe_2O_3 reacts with components in the system to form a $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ phase that is eutectic with the MA phase, causing the microstructure to develop multi-closed pore features, thus increasing bulk density; TiO_2 forms fine $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z\text{O}_{(2x+3y+4z)/2}$ particles during sintering, which accumulate at the grain boundaries of MA coarse grains, providing grain boundary bonding to achieve material densification. In addition, the diffusion behaviour of impurity ions during sintering is also an important reason for the change in bulk density of MA materials.

Key words: aluminium slag; sintering; magnesium aluminate spinel; impurities; bulk density; phase transformation; influencing mechanism