

引文格式:刘秋香,王国庆,张勇,等. 二次铝灰制备堇青石复相多孔陶瓷的研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(2): 17-26.

LIU Qiuxiang, WANG Guoqing, ZHANG Yong, et al. Preparation of cordierite multiphase porous ceramics by secondary aluminum dross[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(2): 17-26.

二次铝灰制备堇青石复相多孔陶瓷的研究

刘秋香^{1,2}, 王国庆³, 张 勇^{1,2}, 贾子齐³, 王日昕^{1,2}

(1. 江西省科学院 材料与智能制造研究所, 江西 南昌 330029;

2. 铜基新材料江西省重点实验室, 江西 南昌 330096;

3. 江西省华赣恒昊环保科技有限公司, 江西 抚州 331800)

[摘 要] 二次铝灰存在产量大、应用附加值低、大规模高效利用基础薄弱等问题,开展其无害化处置与资源化利用研究迫在眉睫。二次铝灰的主要成分为铝、硅、镁氧化物及氮化铝等,与堇青石成分匹配度高,具备制备堇青石复相多孔陶瓷的原料优势。本研究以二次铝灰为主要原料,二氧化硅与氧化镁为添加剂,采用固相反应烧结法制备堇青石复相多孔陶瓷,先通过低温焙烧优化脱盐工艺,再系统探究烧结温度与保温时间对该陶瓷微观组织、物相组成及性能的影响规律。结果表明:(750℃, 6 h)为最佳脱盐工艺,可在有效脱除可溶性盐的同时保留氮化铝造孔组分;烧结温度与保温时间显著影响陶瓷烧损率、物相及性能,(1 350℃, 3 h)条件下烧损率达到最低6.38%;随烧结温度升高与保温时间延长,堇青石复相多孔陶瓷中堇青石相逐渐分解,莫来石晶须数量显著增多,材料强度大幅提升;当烧结工艺为(1 350℃, 3 h)时,所制备的堇青石复相多孔陶瓷中堇青石/莫来石的摩尔比约为6:1,此时材料综合性能最优,其孔隙率、体积密度与抗压强度分别达49.16%、1.16 g/cm³和12.0 MPa。本研究旨在为二次铝灰无害化与资源化利用提供新途径,为制备高气孔率、高强度堇青石复相多孔陶瓷提供理论依据与技术参考。

[关键词] 二次铝灰; 多孔陶瓷; 堇青石复相; 莫来石晶须; 固相反应; 物相转变机制

[中图分类号] TF821; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)02-0017-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.02.003

0 引言

二次铝灰是铝熔渣提取金属铝后产生的固体废物渣,因具有强化学反应活性及有毒有害物质浸出特性,被纳入《国家危险废物名录》^[1,2],其主要化学成分为氧化铝、金属铝、氮化铝、镁铝尖晶石及可溶性盐等,兼具危险废弃物与有价资源双重属性——

污染源于氮化铝、氟化物、氯化物及重金属阳离子^[3,4],而有价资源以铝为主(含量约40%),是潜在的铝资源库。2023年我国二次铝灰产量已达200万t,且随铝工业发展呈逐年递增趋势。然而,由于其金属铝含量低、杂质成分复杂、处理成本高、综合利用难度大,目前大部分二次铝灰采用堆存或填埋处置,不仅占用大量土地资源、危害生态环境与人体健康,还造成铝资源的严重浪费^[5],因此,二次铝灰的无害化处置与资源化利用已成为亟待解决的关键问题。

二次铝灰主要由铝、硅、镁的氧化物、氮化铝及盐类组成,其成分与堇青石(化学式:2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)相近,通过适量调整体系中MgO和SiO₂的含量,即可满足堇青石的生成条件;此外,二次铝灰中的氮化铝在700℃以上可与空气中氧气反应并释放气体,具备造孔功能^[6,7],故二次铝灰在制备堇青石

[收稿日期] 2025-11-26 [修订日期] 2025-12-30

[录用日期] 2026-01-02 [出版日期] 2026-04-01

[第一作者] 刘秋香(1981—),女,博士,副研究员,主要从事有色金属及金属固废资源高值利用研究。

[通信作者] 王日昕(1983—),男,硕士,副研究员,主要从事固体废物资源化利用研究。

[基金项目] 江西省科学院院长基金(2022YCXZD2001);江西省科学院省级科研院基础研究和人才类项目(2025YYB02)。

多孔陶瓷方面具有显著的成分优势。

堇青石多孔陶瓷因热膨胀系数低、孔隙率高、化学稳定性优良、耐高温、比表面积大等特性^[8-11],被广泛应用于催化剂载体、过滤分离材料、耐火材料及电子器件材料领域。但堇青石多孔陶瓷存在强度低、加工性能差的缺陷,限制了其应用范围。莫来石晶须(成分: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)作为优质的陶瓷增强体,可显著提升陶瓷材料的综合性能^[12]:如在陶瓷纤维表面原位生成莫来石晶须,制备的纤维/晶须多级结构堇青石/莫来石轻质隔热材料,力学性能大幅提升^[13];以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 SiO_2 为原料, AlF_3 、 La_2O_3 为添加剂,原位合成的堇青石/莫来石晶须复合陶瓷,抗折强度可达 57 MPa ^[14];以高岭土粉、煤矸石粉、滑石粉及 α -氧化铝粉为主要原料,制备的莫来石晶须原位增强堇青石多孔陶瓷,经 $1\,350^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后,体积密度达 $1.86\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,显气孔率 31.0% ,耐压强度 27.8 MPa ^[15]。可见,原位生成莫来石晶须是提升陶瓷材料力学性能的有效手段。基于此,本研究以二次铝灰为主要原料,二氧化硅与氧化镁为添加剂,采用固相反应烧结法制备堇青石/莫来石晶须复相多孔陶瓷,探究烧结温度与保温时间对材料微观组织及性能的影响,阐明莫来石晶须的生成机理,以期实现二次铝灰的无害化处置与资源化利用。

1 试验原料和研究方法

1.1 原料及试剂

1.1.1 原料

本试验所用二次铝灰的化学成分见表1。图1为二次铝灰的XRD图谱,由XRD分析可知,二次铝灰中的主要物相为金属铝、刚玉、镁铝尖晶石和氯化铝等。

表1 二次铝灰的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of secondary aluminium dross (mass fraction) %

成分	Al	Mg	Cl	Si	Na	Ca	Fe	K	F	其他
含量	31.95	4.98	6.09	2.67	4.13	2.50	1.27	1.03	0.89	44.49

1.1.2 试剂

实验中用到的试剂:氧化镁(分析纯 $\geq 93\%$,天津市众联化学试剂有限公司)、二氧化硅(分析纯 $\geq 99.0\%$,天津市众联化学试剂有限公司)、无水乙醇

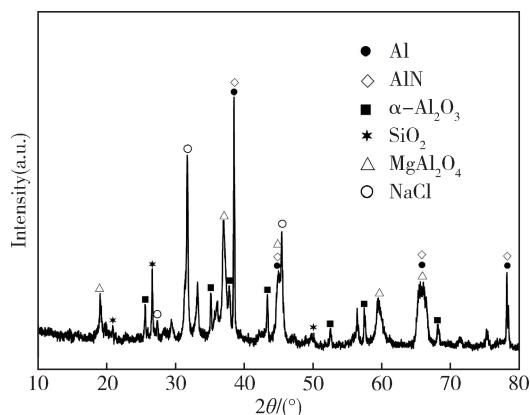


图1 二次铝灰的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of secondary aluminium dross

(纯度 $\geq 97\%$,西陇科学股份有限公司生产)。

1.2 实验方法

1) 配料。按最终烧成产品中堇青石/莫来石相摩尔比 $6:1$ (前期研究的最优结果)的比例,将二次铝灰(主要原料)、分析纯氧化镁(MgO)、分析纯二氧化硅(SiO_2)配制成堇青石复相多孔陶瓷粉料。

2) 混合及制坯。将粉料、刚玉磨球、无水乙醇按质量比 $1:2:1$ 加入行星式球磨机,湿混 4 h ;混合后的粉料置于 80°C 干燥箱中干燥 6 h ,采用干压成型工艺(成型压力为 30 MPa)制成 $\Phi 26\text{ mm} \times 12\text{ mm}$ 的坯体。

3) 脱盐。采用电子天平称量二次铝灰,每组称量质量为 50 g ,共称量 48 组样品。将称量好的二次铝灰分别放入提前经烘干处理并达到恒重状态的坩埚中,精确称量坩埚与二次铝灰的总质量,做好记录,明确标注每个坩埚及对应二次铝灰样品的编号、质量信息。实验采用平行样设计,每个焙烧条件下设置 3 个平行样品,确保实验数据的可靠性。将装有二次铝灰的坩埚平稳放入马弗炉内,设置马弗炉升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,分别设定 4 个目标焙烧温度,依次为 700°C 、 750°C 、 800°C 、 850°C ;每个目标温度对应 4 组不同的焙烧时长,分别为 2 h 、 4 h 、 6 h 、 8 h ,各组均按要求设置 3 个平行样,完成所有实验分组的焙烧设置。待各组样品达到预设的焙烧时长后,关闭马弗炉电源,保持坩埚在炉内随炉冷却至室温,冷却完成后得到脱盐二次铝灰。采用电子天平精确称量脱盐后二次铝灰与坩埚的总质量,结合焙烧前坩埚与二次铝灰的总质量,计算不同焙烧温度、不同焙烧时长下,二次铝灰脱盐工艺后的质

量变化情况,做好详细数据记录。

3)制备堇青石复相多孔陶瓷。坯体经60℃干燥10h后,放入烧结炉中进行烧结,分别在1250℃、1300℃、1350℃和1400℃保温3h;在1350℃分别保温2h、3h、4h和5h,然后随炉冷至室温,取出并进行分析测试。

1.3 分析及计算方法

采用X射线衍射仪(日本理学公司D/max-rB)测定二次铝灰和堇青石复相多孔陶瓷的物相组成。采用X射线荧光光谱仪(瑞士ARL Perform'X)测定二次铝灰的元素及其含量。采用凯氏定氮仪(丹麦FOSS Kjelttec 8400)检测二次铝灰中氮元素含量。采用扫描电镜(英国Tecnai EV018)观察堇青石复相多孔陶瓷的组织。采用压汞仪(美国Micromeritics AutoPore V)检测试样的体积密度和孔隙率。采用电子万能试验机(意大利CMT5205)检测试样的抗压强度。以二次铝灰为主要原料烧结制备的堇青石复相多孔陶瓷材料的孔隙率和抗压强度达,达到《水处理用人工陶粒滤料》(CJ/T299—2008)主要性能指标的要求,孔隙率为40%~82%、抗压强度≥5MPa。陶瓷烧损率 η 计算见式(1)。

$$\eta = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为陶瓷坯体烧结前干燥至恒温的质量,g; m_1 为陶瓷坯体烧结后的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 脱盐工艺

二次铝灰中含有的NaCl、KCl、NaF、CaF₂等可溶性盐,会对陶瓷制备产生不利影响。前期研究表明:当二次铝灰中K、Na、Cl、F总含量超过9%,且烧结温度高于700℃时^[16],体系中会产生大量的液相,会对多孔陶瓷的孔结构、微观组织和性能稳定性产生不利影响。因此,在制备堇青石复相多孔陶瓷材料之前,需要对二次铝灰进行脱盐处理。由表1可知,本文采用的二次铝灰中K、Na、Cl和F的总含量达12.14%,明显高于二次铝灰质量的9%,需要进行脱盐。此外,二次铝灰中的氮化铝在700℃以上会与氧气发生反应。氮化铝作为多孔陶瓷的造孔剂,其含量将影响多孔陶瓷的孔隙的形成。因而,在焙烧脱盐过程中,有效降低二次铝灰中盐含量的同时,应避免氮化铝与氧气的反应。

本试验采用低温焙烧法对二次铝灰进行脱盐。考察焙烧温度(700℃、750℃、800℃和850℃)与焙烧时间(2h、4h、6h和8h)对脱盐效果的影响。表2为脱盐后二次铝灰的化学成分。由表2可知,随着焙烧温度的升高和焙烧时间的延长,二次铝灰中K、Na、Cl和F元素的含量显著降低,其中对F元素脱除效果最佳。图2为不同焙烧工艺处理后二次铝灰中盐和氮化铝含量的变化曲线。由图2可知,在焙烧温度一定时,随着焙烧时间的延长,二次铝灰中盐和氮化铝的含量明显减少;当焙烧时间一定时,升高焙烧温度会获得相似的结果。当烧结分别为(700℃,2h)、(700℃,4h)和(750℃,2h)时,二次铝灰中K、Na、Cl和F的含量大于9%不满足试验要求。当焙烧温度为750℃,焙烧时间分别为4h、6h和8h时,二次铝灰中氮化铝含量分别为0.99%、0.79%和0.32%,焙烧8h的氮化铝含量仅为4h的1/3。可见,延长焙烧时间可显著降低二次铝灰中氮化铝的含量。当焙烧时间为4h,焙烧温度分别为700℃、750℃、800℃和850℃时,氮化铝含量分别为0.98%、0.99%、0.69%和0.43%,可见,升高焙烧温度同样会降低二次铝灰中氮化铝的含量。当烧结条件为(850℃,2h)、(800℃,4h)、(750℃,6h)和(700℃,8h)时,二次铝灰中盐含量分别5.31%、5.95%、7.38%和8.17%,而氮化铝含量分别为0.65%、0.658%、0.79%和0.62%,二次铝灰中的盐含量明显低于9%满足试验要求,氮化铝含量高于0.6%。综合考虑二次铝灰中盐和氮化铝含量,确定(750℃,6h)为最佳脱盐工艺参数。

2.2 烧损分析

图3为不同烧结工艺下烧结产物的烧损率变化曲线。由图可知,固定保温时间3h时,随着烧结温度的升高,陶瓷材料的烧损率先降低后升高,1350℃时烧损率最低,为6.38%;固定烧结温度为1350℃时,随着保温时间的延长,陶瓷材料的烧损率呈现先降低、后升高、再降低的变化趋势。

烧损率的变化与烧结过程中的竞争反应密切相关。多孔陶瓷坯体在烧结过程中,随着烧结温度升高和保温时间的延长,一方面,坯体中的氯/氟盐挥发速度增加,使得材料的烧损率升高;另一方面,坯体中的氮化铝在高温下与氧气反应生成氧化铝,使得材料的烧损率降低。由AlN与氧气反应的热焓变、吉布斯自由能随温度的变化可知,900~1400℃

表2 脱盐二次铝灰的化学成分(质量分数)

烧结工艺	Al	Mg	Cl	Si	Na	Ca	Fe	K	F	其他
700℃×2 h	32.58	5.41	4.87	2.69	4.05	2.65	1.30	1.01	0.374	45.066
700℃×4 h	32.90	5.51	4.42	2.72	4.05	2.66	1.29	0.971	0.296	45.183
700℃×6 h	33.27	5.59	3.66	2.72	3.98	2.67	1.30	0.920	0.235	45.655
700℃×8 h	33.28	5.65	3.22	2.73	3.84	2.66	1.36	0.891	0.223	46.146
750℃×2 h	32.81	5.59	4.57	2.73	4.02	2.65	1.29	0.962	0.246	45.132
750℃×4 h	33.44	5.79	3.23	2.80	3.73	2.66	1.37	0.852	0.168	45.960
750℃×6 h	33.78	5.83	2.67	2.69	3.69	2.68	1.36	0.809	0.208	46.283
750℃×8 h	34.85	6.01	1.26	2.76	3.07	2.62	1.43	0.654	0.00	47.346
800℃×2 h	33.39	5.70	3.22	2.72	3.69	2.64	1.31	0.707	0.165	46.458
800℃×4 h	34.36	5.94	1.98	2.82	3.27	2.66	1.38	0.699	0.000	46.891
800℃×6 h	34.35	6.03	1.63	2.80	3.20	2.70	1.37	0.677	0.000	47.243
800℃×8 h	34.88	5.96	0.210	2.95	3.16	2.56	1.49	0.633	0.000	48.157
850℃×2 h	34.35	5.68	1.42	2.76	3.20	2.64	1.38	0.692	0.000	47.878
850℃×4 h	35.20	5.94	0.926	2.82	2.89	2.61	1.45	0.612	0.000	47.552
850℃×6 h	35.59	6.01	0.632	2.79	2.75	2.59	1.43	0.521	0.000	47.687
850℃×8 h	38.77	4.33	0.270	2.74	1.89	2.26	1.64	0.323	0.000	47.777

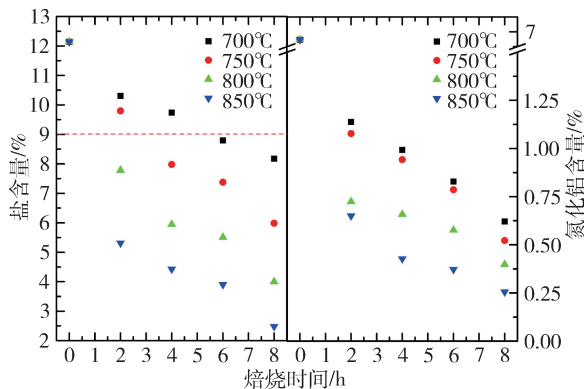


图2 不同焙烧工艺下二次铝灰中盐和氮化铝含量

Fig. 2 Contents of secondary salt and aluminum nitride in secondary aluminium dross under different roasting process

时, $\Delta H < 0$ 和 $\Delta G < 0$, 表明 AlN 与氧气反应不仅能自发进行, 而且在进行过程中释放热量^[18]。并且, 在烧结过程中, 氮化铝的氧化速率随着温度的升高而增加, 在 1 100~1 300℃时, 氮化铝的氧化曲线表现为线性规律, 当温度超过 1 300℃时, 氧化曲线表现为抛物线的规律^[19]。另外, 随着温度的升高, 二次铝灰中盐分的挥发速率增加。在 1 150~1 300℃时, 氟化盐和氯化盐挥发的速度快。而钠盐因其沸点较高, 温度达到 1 300℃时, Na 的脱除效果仅为

40%^[20]。因而, 烧结温度低于 1 300℃时, 坯体中盐分的挥发占主导地位; 而当烧结温度高于 1 300℃时, 坯体中氮化铝与氧气的反应占主导地位。

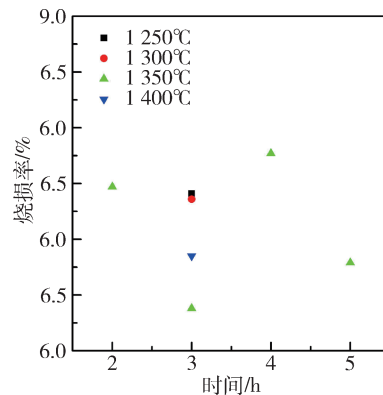


图3 不同烧结工艺下堇青石复相多孔陶瓷的的烧损率

Fig. 3 Burning loss rate of Cordierite Composite Porous Ceramics under different sintering process

2.3 温度及保温时间对烧结产物物相的影响

图4为不同烧结温度下保温 3 h 烧结产物的 XRD 图谱。由图4可知, 烧结温度为 1 250℃时, 产物中出现了较强的堇青石相、刚玉相和较弱的莫来石相衍射峰。随着烧结温度的升高, 莫来石相

衍射峰明显增强,尤其是在 1 350℃和 1 400℃时;与 1 250℃相比,莫来石相含量增多,且衍射峰增强。同时,堇青石相衍射峰强度降低。由 $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 的三元相图可知,1 355℃是堇青石分解的临界温度点,在这个温度下,系统逐渐从堇青石的稳定区域向莫来石的稳定区域移动^[21]。由此可见,烧结产物为堇青石复相多孔陶瓷,且升高烧结温度的升高可以促进莫来石相的形生成。为进一步明确堇青石复相多孔陶瓷的物相组成,对不同烧结温度下制备的样品主要物相质量分进行定量分析,结果见表 3。由表 3 可知,保温时间固定为 3 h 时,随着烧结温度的升高,多孔陶瓷中堇青石相含量逐渐减少,而堇青石相含量显著增加,氧化铝相含量无明显规律且整体占比较低。烧结条件为 1 350℃×3 h 时,制备的堇青石复相多孔陶瓷中堇青石/莫来石的摩尔比约为 6:1。

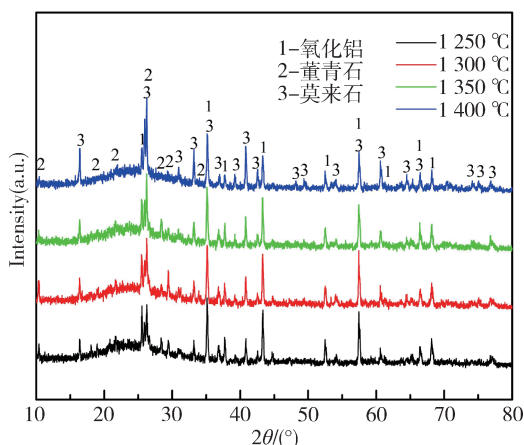


图 4 不同烧结温度制备的堇青石复相多孔陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of cordierite composite porous ceramics sintered at different sintering temperatures

图 5 为 1 350℃下不同保温时间堇青石复相多孔陶瓷的 XRD 图谱。由图 5 可知,保温时间为 2 h 时,多孔陶瓷中出现了较强的莫来石相、堇青石相和刚玉相衍射峰。随着保温时间的延长,莫来石相衍射峰增强,尤其在 4 h 增至 5 h 时;堇青石晶体的衍峰强度降低,且峰宽增大;分析指出原料中的少量杂相(镁铝尖晶石、刚玉相)会加速堇青石分解,导致长时间保温后堇青石相减少,进一步证实延长保温时间可促进莫来石相生成。

表 3 不同烧结温度制备的堇青石复相多孔陶瓷主要物相组成(质量分数)

Table 3 Main phase compositions of cordierite composite porous ceramics sintered at different temperatures (mass fraction) %

烧结工艺	主要物相		
	堇青石	莫来石	氧化铝
	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Al_2O_3
1 250℃×3 h	94.9	4.1	1.0
1 300℃×3 h	92.8	6.2	0.9
1 350℃×3 h	87.2	11.3	1.6
1 400℃×3 h	85.8	13.6	0.6

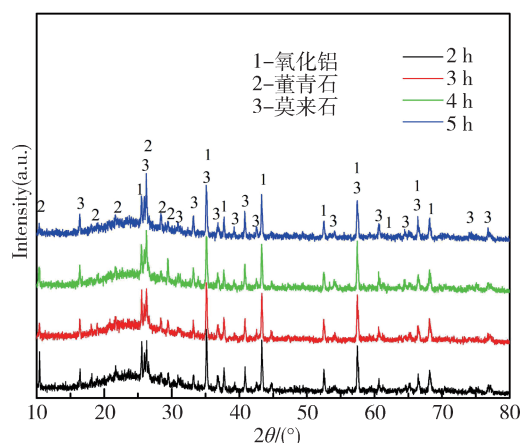


图 5 不同保温时间烧结制备的堇青石复相多孔陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of cordierite composite porous ceramics sintered at different holding time

2.4 温度及保温时间对烧结产物微观组织的影响

图 6 为不同烧结温度下保温 3 h 堇青石复相多孔陶瓷的 SEM 图像。由图可知,当烧结温度为 1 250℃时,在多孔陶瓷的气孔壁上附着有少量的针状晶体,结合 XRD 结果(图 4)可知,基体为堇青石相,针状晶体为莫来石相晶须(直径<1 μm)。随着烧结温度的升高,单位面积内的针状莫来石相数量增加,且晶须长度和直径均增加,见图 6(b)、6(c)和 6(d)。由此可见,烧结温度的升高可促进莫来石晶须的生长,这与 XRD 结果一致。

图 7 为烧结温度为 1 350℃时不同保温时间堇青石复相多孔陶瓷的 SEM 图。由图可知,当保温时间为 2 h,在堇青石基体中生成了大量相互交织的针状莫来石晶须(直径为 0.5~1 μm),长度为 5~16 μm。

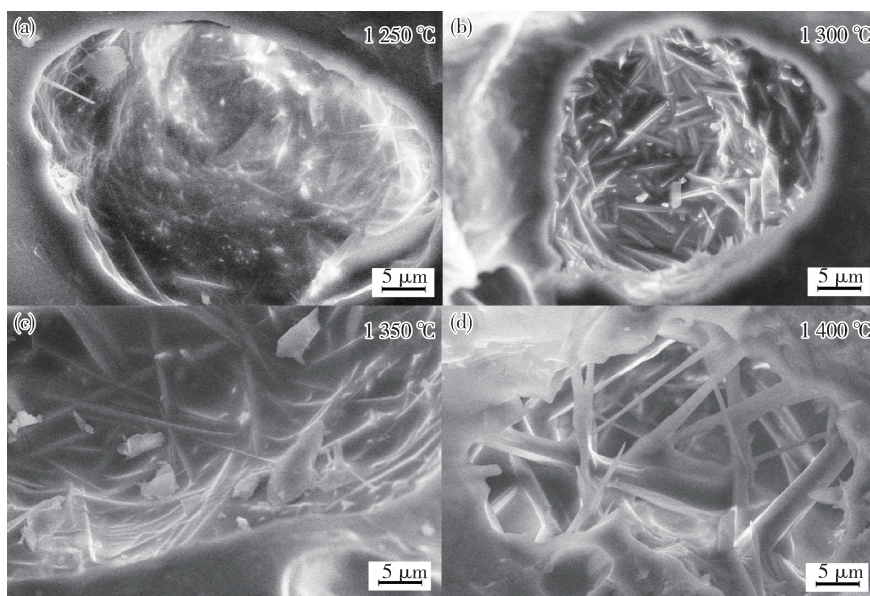


图6 不同烧结温度烧结制备堇青石复相多孔陶瓷的微观组织

Fig. 6 Microstructure of cordierite composite porous ceramics sintered at different sintering temperatures

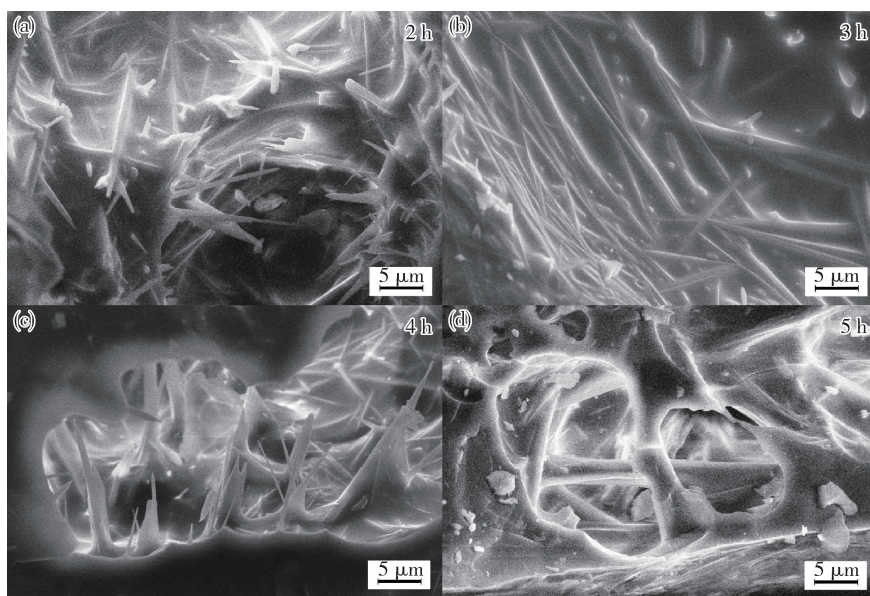


图7 不同保温时间烧结制备的堇青石复相多孔陶瓷的微观组织

Fig. 7 Microstructure of cordierite composite porous ceramics sintered at different holding time

随着保温时间的延长,莫来石晶须相数量明显增多,长度和直径进一步增大。保温时间为3 h时,莫来石晶须的长径比最大,见图7(b)。保温时间>3 h时,莫来石晶须直径逐渐增大,并相互交错形成互锁结构,这有利于提高经堇青石复相多孔陶瓷的力学性能,但会导致孔隙率降低。

2.5 温度及保温时间对烧结产物物理性能的影响

图8为保温3 h时,烧结温度对堇青石复相多孔

陶瓷体积密度、孔隙率及抗压强度的影响。由图8可知,当烧结温度为1250℃时,堇青石复相多孔陶瓷的孔隙率、体积密度和抗压强度分别为42.91%、1.33 g/cm³和6.0 MPa;当烧结温度为1350℃时,堇青石复相多孔陶瓷的孔隙率、体积密度和抗压强度分别为49.16%、1.16 g/cm³和12.0 MPa,材料的孔隙率和强度显著增加;当烧结温度为1400℃时,堇青石多孔陶瓷获得最大强度13.2 MPa和最小孔隙

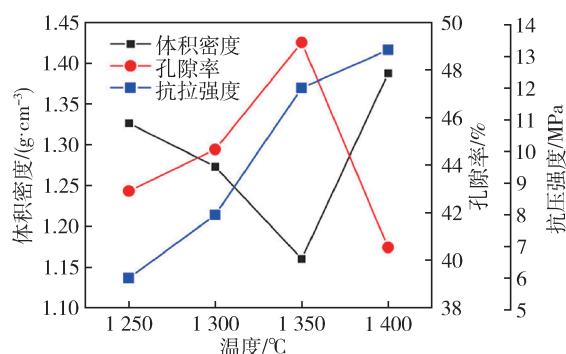


图8 不同烧结温度制备堇青石复相多孔陶瓷的体积密度、孔隙率和抗压强度

Fig. 8 Bulk density, porosity, and compressive strength of cordierite composite porous ceramics sintered at different sintering temperatures

率40.52%。由此可见,随着烧结温度的升高,堇青石复相多孔陶瓷的孔隙率整体呈“先升后降”趋势,体积密度与孔隙率变化相反,抗压强度持续增大。烧结过程中,堇青石复相多孔陶瓷的孔隙率变化与氮化铝/金属铝的反应密切相关。随着烧结温度的升高,氮化铝/金属铝与氧气充分反应,产生大量的气体,使得陶瓷材料的孔隙率明显升高;当烧结温度达到1400℃时,由于焙烧温度升高,会加快 Si^{4+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子之间的固化反应速率,促进堇青石多孔陶瓷致密化过程,并促进莫来石晶须的生长,因而,堇青石多孔陶瓷的孔隙率先升高后降低、而体积密度先降低后升高。而莫来石晶须在1250℃下已经开始生成,并且随着焙烧温度的升高,莫来石相的数量和尺寸迅速增加(图6),同时多孔陶瓷致密度不断增强,使得堇青石多孔陶瓷的抗压强度不断增大。

图9为烧结温度1350℃时,保温时间对烧结产物的体积密度、孔隙率及抗压强度的影响。由图可知,随着保温时间的延长,堇青石复相多孔陶瓷的孔隙率先升高后降低,而体积密度则先降低后升高。保温时间为2h时,抗压强度为6.8MPa;保温时间为3h时,抗压强度增大至12.0MPa,抗压强度提高76%;随着保温时间的延长,抗压强度继续增大,保温时间为5h时,抗压强度最大为13.6MPa。当保温时间为3h时,青石复相多孔陶瓷孔隙率达到最大值49.16%,此时,不仅二次铝灰中的氮化铝/金属铝与氧气得到了充分反应,且在孔内生成了大量的莫来石晶须,在保证高孔隙率的同时实现强度

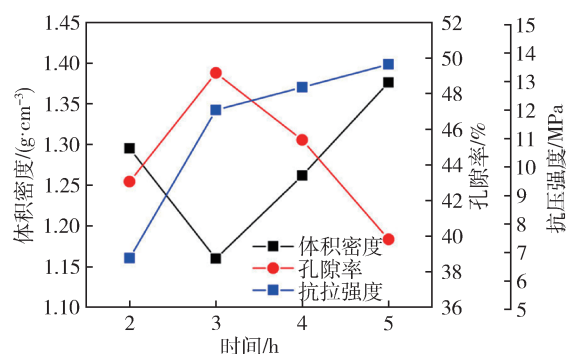


图9 不同保温时间烧结制备堇青石复相多孔陶瓷的体积密度、孔隙率和抗压强度

Fig. 9 Bulk density, porosity, and compressive strength of cordierite composite porous ceramics sintered at different holding time

提升;然而,当保温时间大于3h时,多孔陶瓷内的莫来石晶须数量和尺寸的不断增加(见图7),且逐渐致密化,导致孔隙率降低、体积密度升高,使抗压强度持续增大。

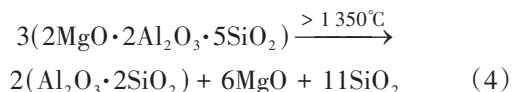
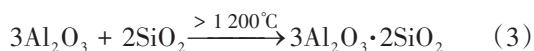
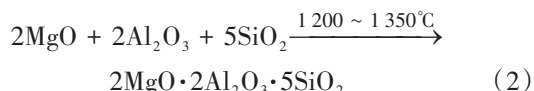
2.6 物相转变机理分析

由上述分析可知,二次铝灰基堇青石复相多孔陶瓷在烧结过程中的物相转变、微观结构演变及物理性能变化具有显著的工艺依赖性,其转变机理如下。莫来石作为复相陶瓷中的关键第二相,其来源主要分为三个部分,分别是原位初生、堇青石分解生成、氮化铝分解生成。结合不同烧结条件下的物相分析,原料中各物相的转化及莫来石的生成规律如下:

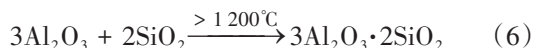
在1250℃、保温3h条件下,此时所制备的堇青石复相多孔陶瓷中堇青石/莫来石的摩尔比约为17:1,体系以堇青石相为主原位生成反应;原料中的 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等主要组分大量参与堇青石的合成反应,堇青石相转变程度较高,成为陶瓷基体的主导物相。但此时原料中部分 Al_2O_3 与 SiO_2 未完全参与堇青石合成,会原位生成初生莫来石相,同时伴随少量刚玉相残留。该条件下莫来石以细针状晶须形式存在,数量较少,长径比较低;陶瓷基体以堇青石为主,致密度较低,因此抗压强度不高。

当烧结温度升至1350℃,堇青石进入热力学亚稳定区间,开始发生分解反应,见式(2)~(4)。原料中的堇青石相部分分解、部分保留,转变程度达到较优状态;刚玉相、镁铝尖晶石相等杂相残留量极少,转变程度较高,绝大部分转化为堇青石或莫

来石相。



此同时,二次铝灰中的氮化铝与氧气发生氧化反应,生成的 Al_2O_3 继续参与莫来石合成,并释放出 N_2 形成均匀气孔。见式(5),(6)。在 1350°C 、保温3 h时,所制备的堇青石复相多孔陶瓷中堇青石/莫来石的摩尔比约为6:1;此时,莫来石晶须长径比最大、分布均匀,陶瓷兼具高孔隙率与高强度,综合性能最优。



若延长保温时间或继续升温,少量残留的刚玉相等杂相会加速堇青石的分解反应,使得堇青石含量减少,莫来石晶须因持续生长而粗化,并相互交织形成互锁结构。此阶段莫来石相含量持续增加,但主要来源于堇青石的进一步分解,氮化铝已基本完全转变,无额外新增贡献。在此过程中,陶瓷致密化程度不断提高,抗压强度持续提升,但孔隙率随致密化程度提高而降低,综合性能逐渐偏离最优值区间。

3 结论

针对二次铝灰的资源化问题,本研究依据二次铝灰的成分特点,在对其进行预脱盐的基础上,通过添加少量氧化镁和纯二氧化硅经烧结制备堇青石复相多孔陶瓷,进行了表征分析,并对物相转变机理进行了探究,得到以下主要结论。

1) 二次铝灰可溶性盐含量超标,经试验确定(750°C , 6 h)为最佳脱盐工艺,可有效脱盐同时保留氮化铝造孔作用。

2) 烧结温度与保温时间对陶瓷烧损率影响显著,当保温时间为3 h时,随温度升高,烧损率先降低后升高;而当烧结温度为 1350°C 时,随着保温与时间延长,烧损率先降低后升高,再降低;当工艺为(1350°C , 3 h)时烧损率最低,为6.38%。

3) 随烧结温度升高与保温时间的延长,莫来石

相的衍射峰显著增强,而堇青石相的衍射峰强度减弱, 1250°C 以堇青石生成为主,莫来石晶须量少;升温至 1350°C ,堇青石进入亚稳区分解,与氮化铝氧化产物原位合成莫来石;延长保温会使晶须粗化并形成互锁结构。升温与延长保温可促进堇青石分解、原位生成莫来石晶须。

4) 陶瓷孔隙率与体积密度随温度升高、时间延长均呈“先升后降”趋势,抗压强度则持续增大,烧结条件为(1350°C , 3 h)时,制备的堇青石复相多孔陶瓷中堇青石/莫来石的摩尔比约为6:1,此时材料综合性能最优,其孔隙率达49.16%,体积密度为 1.16 g/cm^3 ,抗压强度为12.0 MPa。

5) 本研究最大程度利用了二次铝灰中的铝、镁、硅的氧化物和氮化铝,所制备的堇青石复相多孔陶瓷材料的孔隙率和抗压强度达到了水处理用人工陶粒滤料的要求,可以作为火山岩颗粒的替代品。该研究结果可为二次铝灰无害化处置和资源化利用提供新途径,也为利用二次铝灰制备高气孔率/高强度堇青石复相多孔陶瓷材料提供了理论依据和技术参考。

[参考文献]

- [1] 俞新宇, 彭军, 张芳, 等. 铝灰资源综合利用[J]. 中国铸造装备与技术, 2022, 57(1): 21-30.
YU Xinyu, PENG Jun, ZHANG Fang, et al. Comprehensive utilization of ash resources [J]. China Foundry Machinery & Technology, 2022, 57(1): 21-30.
- [2] 杨超, 冯乃祥. 工业二次铝灰资源化回收利用现状[J]. 现代化工, 2022, 42(6): 73-77.
YANG Chao, FENG Naixiang. Current situation of recycling industrial secondary aluminum dross [J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(6): 73-77.
- [3] LI P, GUO M. Leaching process investigation of secondary aluminum dross: the effect of CO_2 on leaching process of salt cake from aluminum remelting process [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, (43): 1220-1221.
- [4] LI Y, QIN Z Y, LI C L, et al. Hazardous characteristics and transformation mechanism in hydrometallurgical disposing strategy of secondary aluminum dross [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 32-69.
- [5] LI J, WANG J, CHEN H, et al. Influence of hot pressing sintering temperature on β -sialon-15R ceramics synthesized from aluminum dross [J]. Materials Transactions, 2012, 53(8): 1495-1501.
- [6] 张林, 刘向东. 一种铝灰的无害化处理工艺[J]. 辽宁化工, 2023, 152(8): 1149-1152.

- ZHANG Lin, LIU Xiangdong. A Harmless treatment process of aluminum ash [J]. Liaoning Chemical Industry, 2023, 152(8): 1149-1152.
- [7] LI S, LIU W, LIU Z, et al. Experimental study on oxidizing roasting process of black dross [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2019, 9: 1-6.
- [8] 陈冬丽, 罗琴. 攀西铁质红泥制备莫来石质微晶陶瓷及性能表征[J]. 矿产综合利用, 2023(5): 204-210.
- CHEN Dongli, LUO Qin. Preparation and characterization of mullite microcrystalline ceramics from Panxi iron red mud [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2003 (5): 204-210.
- [9] DONG Y, JIANG H, CHEN A, et al. Near-zero-shrinkage Al_2O_3 ceramic foams with coral-like and hollow-sphere structures via selective laser sintering and reaction bonding [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(16):239-246.
- XU X, WU J. Fabrication and characterization of cordierite-based glass-ceramic adhesive for [10] bonding solar heat transmission pipelines [J]. Ceramics International, 2017, 43 (1): 149-156.
- [11] 陈宁, 丁颖颖, 李素平. 堇青石-莫来石材料的研究进展及应用前景[J]. 中国陶瓷, 2016(6):6-9.
- CHEN N, DING Y Y, LI S P. Research progress and application prospect of cordierite-mullite materials [J]. China Ceramics, 2016, 52(6):6-9.
- [12] 邹小兵, 马岚, 胡其国. 耐热陶瓷研究状况及发展趋势[J]. 江西化工, 2023, 4: 32-34-42.
- ZOU Xiaobing, MA Lan, HU Qiguo. Research status and development trend of heat-resistant ceramics [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2023, 4:32-34, 42.
- [13] 钟伟强. 固相法制备莫来石晶须及其生长机理[J]. 中国陶瓷, 2022, 58(12): 44-49.
- ZHONG Weiqiang. Preparation and growth mechanism of mullite whiskers by solid reaction process [J]. China Ceramics, 2022, 58(12):44-49.
- [14] 秦梦黎, 罗颖, 申自强, 等. 莫来石晶须/陶瓷纤维增强堇青石质隔热材料[J]. 耐火材料, 2024, 58(1): 8-12.
- QIN Mengli, LUO Ying, SHEN Ziqiang, et al. Mullite whisker-ceramic fiber reinforced cordierite thermal insulation materials [J]. Refractories, 2024, 58(1): 8-12.
- [15] 李豪. 莫来石及堇青石/莫来石多孔陶瓷的制备与性能[D]. 海口:海南大学, 2017.
- LI Hao. Preparation and properties of mullite and cordierite/mullite porous ceramics [D], Haikou, Hainan University, 2017.
- [16] 廉晓庆, 陈张乐, 王勃扬, 等. 莫来石晶须原位增强堇青石-莫来石多孔陶瓷制备[J]. 耐火材料, 2023, 57(1): 65-69. .
- LIAN Xiaoqing, CHEN Zhangle, WANG Boyang, et al. Preparation of mullite whisker in-situ reinforced cordierite-mullite porous ceramics [J]. Refractories, 2023, 57 (1): 65-69.
- [17] 刘秋香, 赵伟, 刘万超, 等. 一种利用铝灰渣制备复相多孔陶瓷及方法: 202410296993.5 [P]. 2024-06-14.
- LIU Qiuxiang, ZHAO Wei, LIU Wanchao, et al. A method for preparing multi-phase porous ceramics by using aluminum ash and slag: 202410296993.5 [P]. 2024-06-14.
- [18] 李勇, 彭莉, 王海斌, 等. 二次铝灰高温焙烧脱氮固氟试验研究[J]. 矿产保护和利用, 2020, 40(6):133-140.
- LI Yong, PENG Li, WANG Haibin, et al. Study on removal of fluoride and nitride in secondary aluminum dross by high temperature roasting [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6):133-140.
- [19] 徐昕睿, 严伟林, 庄汉锐, 等. AlN 陶瓷氧化行为的研究[J]. 无机材料学报, 2003, 18(2):337-342.
- XU Xinrui, YAN Weilin, ZHUANG Hanrui, et al. Oxidation behavior of aluminium Nitride [J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(2):337-342.
- [20] 李雪倩, 申士富, 王玲, 等. 二次铝灰的焙烧特征和有害元素脱除研究[J]. 有色金属, 2020, 40(6):133-140.
- LI Xueqian, SHEN Shifu, WANG Ling, et al. Study on roasting characteristics and removal of harmful elements of secondary aluminum dross [J]. Nonferrous Metals, 2020, 40 (6):133-140.
- [21] 赵彦钊, 贺云鹏, 胡志敏, 等. 熔融法和固相反应法制备堇青石及其性能的对比研究[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(4): 106-110.
- ZHAO Yanzhao, HE Yunpeng, HU Zhimin, et al. Preparation of cordierite by melting method and solid-state reaction method and comparative study on its properties [J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2018, 36(4): 106-110.

Preparation of cordierite multiphase porous ceramics by secondary aluminum dross

LIU Qiuxiang^{1,2}, WANG Guoqing³, ZHANG Yong^{1,2}, JIA Ziqi³, WANG Rixin^{1,2}

(1. Jiangxi Key Laboratory of Advanced Copper-based Materials, Institute of Applied Physics, Nanchang 330096, China;

2. Institute of Materials and Intelligent Manufacturing, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China;

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

Abstract: The harmless treatment and resource utilization of secondary aluminum dross have become increasingly urgent due to its massive production, low-added-value applications, and insufficient basis for large-scale effective

utilization. Secondary aluminum dross is mainly composed of oxides of aluminum, silicon, magnesium, aluminum nitride and other components, which show a high compositional matching degree with cordierite, thus possessing raw material advantages for preparing cordierite composite porous ceramics. In this study, secondary aluminum dross was used as the main raw material, with silicon dioxide and magnesium oxide as additives, to prepare cordierite composite porous ceramics by solid-state reaction sintering. Firstly, the desalination process was optimized through low-temperature roasting, then the effects of sintering temperature and holding time on the microstructure, phase composition and properties of the ceramics were systematically investigated. The results show that 750°C for 6 h is the optimal desalination process, which can effectively remove soluble salts while retaining the aluminum nitride pore-forming component. Sintering temperature and holding time significantly affect the firing loss rate, phase composition and properties of the ceramics. The firing loss rate reaches the minimum value of 6.38% at 1350°C for 3 h. With the increase of sintering temperature and the extension of holding time, the cordierite phase in cordierite composite porous ceramics gradually decomposes, the number of mullite whiskers in cordierite porous ceramics increases significantly, and the material strength is greatly improved. When the sintering condition is 1350°C×3 h, the molar ratio of cordierite/mullite in the prepared cordierite composite porous ceramics is about 6:1. At this time, the material exhibits the best performance, with a porosity of 49.16%, a bulk density of 1.16 g/cm³, and a compressive strength of 12.0 MPa. This research provides a new approach for the harmless treatment and resource utilization of secondary aluminum dross, as well as experimental evidence and technical references for preparing cordierite composite porous ceramics with high porosity and high strength.

Key words: secondary aluminum dross; porous ceramics; cordierite composite phase; mullite whiskers; solid-state reaction; phase transformation mechanism