doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.015

预处理铝灰制备镁铝尖晶石研究

李帅[1,2],康泽双[1,2],闫琨[1,2],刘中凯[1,2],练以诚[1,2],杨洪山[1,2],刘万超[1,3]

(1. 中铝郑州有色金属研究院有限公司,郑州 450041;
2. 国家铝冶炼工程技术研究中心,郑州 450041;
3. 中铝环保节能集团有限公司,北京 101300)

摘要:采用铝灰制备耐火材料是其高附加值资源化利用的一个方向,以预处理后的无害化铝灰为主要原料,利用烧结法合成镁铝尖晶石材料。借助XRD、SEM及EDS等对烧结试样的晶型组成及微观形貌进行了分析。结果表明:利用预处理后铝灰添加部分氧化镁可制备出物理性能优良的耐火材料,烧结后的主要物相为镁铝尖晶石,烧结温度对产品性能影响较大,适宜的烧结温度为1 650 ℃。

关键词:铝灰;镁铝尖晶石;烧结法

中图分类号:X758　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2020)09-0075-05

Study on Synthesis of $MgAl_2O_4$ from Pre-treated Aluminum Dross

LI Shuai[1,2], KANG Ze-shuang[1,2], YAN Kun[1,2], LIU Zhong-kai[1,2], LIAN Yi-cheng[1,2], YANG Hong-shan[1,2], LIU Wan-chao[1,3]

(1. Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., Ltd., of CHALCO, Zhengzhou 450041, China;
2. China National Engineering Research Center for Aluminum Metallurgy, Zhengzhou 450041, China;
3. CHALCO Environmental Protection and Energy Conservation Group Co., Ltd., Beijing 101300, China)

Abstract: Production of refractory materials is one way to realize high value-added resource utilization of aluminum dross. Magnesium aluminum spinel material was synthesize by sintering process applying pre-treated aluminum dross as raw materials. Crystal phases and micrographs of sintered samples were analyzed by XRD, SEM and EDS. The results show that refractory materials with excellent physical properties can be synthesized from pre-treated aluminum dross mixed with partial magnesium oxide. Major phase after sintering is magnesium aluminum spinel. Sintering temperature has a big influence on product performance, and appropriate sintering temperature is 1 650 ℃.

Key words: aluminum dross; magnesia-alumina spinel; sintering process

铝灰是铝熔炼或熔铸过程中产生的一种浮渣[1],因其含有氟化物、氮化铝、可溶盐等对环境有毒有害的物质而被列入《国家危险废弃物名录》。据统计我国铝灰年产量在200万t左右。目前,铝灰的利用主要是回收金属铝,提取金属铝后的残渣称之为二次铝灰,大多堆存在厂区或者填埋,不仅是对其蕴藏资源的一种浪费,同时也带来环境隐患。因此,加强对铝灰特别是二次铝灰的再利用已势在必行。

铝灰成分因生产环节及工艺不同,具有较明显

收稿日期:2020-04-01

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFC0703105);中国铝业股份有限公司自主研发项目(ZZ2018080)

作者简介:李帅(1989-),男,河北邢台人,硕士,工程师

差异,但其主要组成为氧化铝、氮化铝、镁铝尖晶石、金属铝、碳化铝及盐熔剂[2-4]。铝灰中赋存的 AlN、Al_4C_3 具有很高的反应性,遇水能够释放出大量有毒有害或易燃易爆气体和热量[5]。如何清洁高效地去除铝灰中的 AlN、Al_4C_3 以及盐熔剂是实现铝灰无害化的保证及资源化的前提,作者曾对铝灰的无害化过程进行过一些研究[1],实现了铝灰中有毒有害元素的安全解离。本文以安全解离后的无害化铝灰为主要原料,利用高温烧结法制备镁铝尖晶石材料,为铝灰的资源化利用提供一种方案。

1 试验

1.1 试验原料及组成

试验以二次铝灰和化学试剂氧化镁为主要原料,采用烧结法制备镁铝尖晶石材料。所用二次铝灰取自河南某铝加工企业,化学成分(%):Al 31.25、Cl 16.68、Na 3.87、K 5.85、Mg 3.87、F 2.26、Ca 0.98、Fe 0.54、Ti 0.42、Si 0.41、Ba 0.23、S 0.13。物相组成见图1。可知,铝灰中的主要成分为氧化铝、氮化铝、镁铝尖晶石、氯化钠以及少量的钙、硅、铁等氧化物,其成分组成较为复杂。

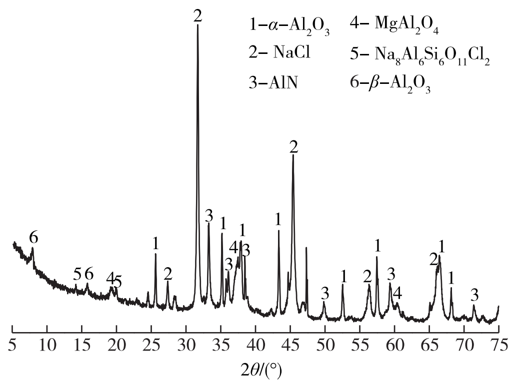

图1 铝灰的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of aluminum dross

1.2 试验过程

1.2.1 二次铝灰预处理

采用中铝郑州有色金属研究院开发的铝灰处置技术(CN201810862255.7),对上述二次铝灰进行无害化处理[6]。该技术主要涉及铝灰中可溶盐的去除、氮化铝高温氧化转相等。无害化后铝灰主要成分(%):Al_2O_3 83.05、MgO 9.82、Na_2O 0.21、K_2O 0.23、SiO_2 1.11、CaO 1.20、TiO_2 0.56、Fe_2O_3 1.12、其它 2.70。

1.2.2 混料-成型

理论上镁铝尖晶石中 Al_2O_3 与 MgO 摩尔比为1,实际生产中通常比值略大于或小于1,即 Al_2O_3 或 MgO 过剩,会形成富铝尖晶石或富镁尖晶石,这种固溶体被称为伴有阳离子缺陷的、不完全异价置换式固溶体,具有良好的烧结性能。本试验按照 Al_2O_3 与 MgO 摩尔比1.05进行配料,然后在立式行星高能球磨机(UBE-V0.2L)中研磨3 h,确保90%物料能通过0.074 mm筛网。以浓度为3%的预活化淀粉为结合剂,采用半干压成型工艺,制成直径50 mm圆柱。成型压力150 MPa,保压时间5 min。

1.2.3 高温烧结

将成型后的生坯,在110 ℃干燥箱内烘干2 h,然后置于高温马弗炉恒温区,在不同烧结温度下保温3 h,最后以炉冷方式结束试验。烧结温度及试样编号见表1,其中 Sample 0 为立式行星高能球磨机研磨后的原料,Sample 1~5 为高温烧结后的试样。

表1 不同烧结条件下样品物相含量

Table 1 Phase contents under different sintering conditions

试验编号	烧结温度/℃	镁铝尖晶石含量/%	氧化铝含量/%	其他/%
Sample 0	—	24	64	10 MgO,2 CaF_2
Sample 1	1 150	50	50	—
Sample 2	1 300	53	47	—
Sample 3	1 450	65	35	—
Sample 4	1 550	68.3	19.8	11.9 $NaAl_{11}O_{17}$
Sample 5	1 650	95	5	—

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对试样物相组成的影响

图2为不同烧结温度条件下试样的XRD谱,利用 X'Pert HighScore Plus 软件对图2中的物相组成进行半定量分析,得到各物相含量列入表1。结合图谱分析和半定量分析可知,随着烧结温度的升高,氧化铝(Al_2O_3)衍射峰强度逐渐减弱,其物相占比从64%减少至5%,而镁铝尖晶石($MgAl_2O_4$)衍射峰强度逐渐增强,峰形愈来愈尖锐,物相占比从24%增加到95%,表明高温有利于尖晶石物相的形成、发育及长大。

此外,试验发现,经高温烧结后的试样,CaF_2 衍

射峰消失,推测可能的原因是无害化铝灰中 CaF_2 等杂质熔点较低,在高温生成镁铝尖晶石晶体时以液相形式存在,被固溶到镁铝尖晶石晶格内,因此烧结后试样中未发现氟化钙衍射峰。同时,在分析试样中 $MgAl_2O_4$ 衍射峰时发现,其与 $MgAl_2O_4$ 标准卡片中的峰均存在一定角度偏差,最合理的解释是铝灰中的杂质离子与 $MgAl_2O_4$ 发生了固溶反应,导致晶体发生晶格畸变,点阵常数发生变化,从而发生上述角度偏移,这也间接证明了上述推测的正确性。

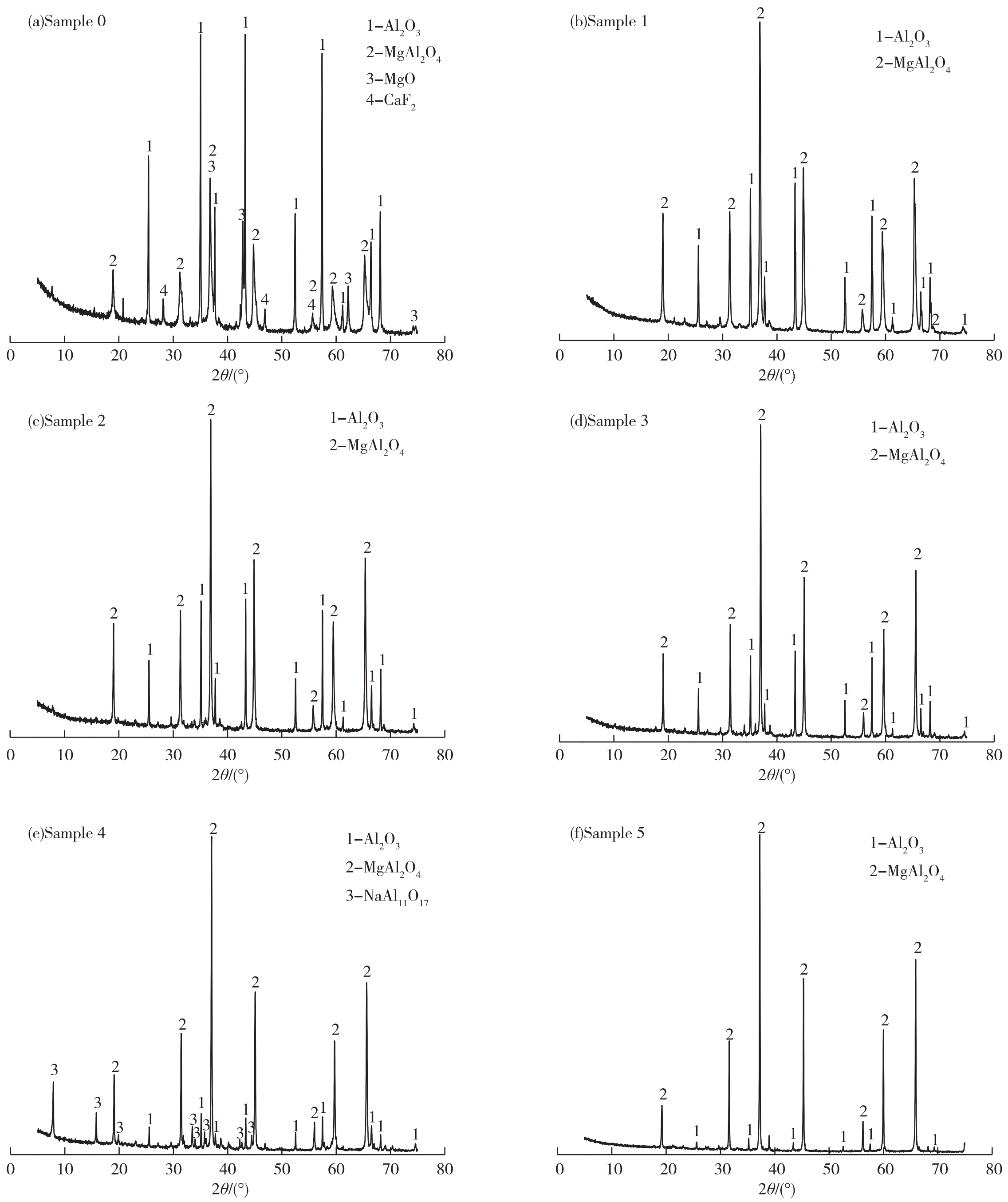

图 2　不同烧结温度下试样的物相分析

Fig. 2　XRD spectra of samples at different sintering temperature

2.2　不同烧结温度下试样微观形貌分析

图 3 为不同烧结温度后试样的微观形貌,可知,在 1 150 ℃条件下已有部分 $MgAl_2O_4$ 晶粒形成,但是由于烧结的温度低,固-固反应动力学条件较弱,导致试样中 $MgAl_2O_4$ 晶型发育较差,晶粒尺寸较小,大约在 1～2 μm。镁铝尖晶石烧结反应的限制

性环节为扩散传质,烧结温度的增加,必然引起扩散系数变大,改善反应动力学,从而提升烧结反应的速率[7]。从1 300～1 650 ℃烧结后试样SEM形貌可以看出,烧结温度越高,试样中$MgAl_2O_4$晶体结构越显著(八面体),晶粒尺寸也明显长大,尺寸基本均在5 μm以上。

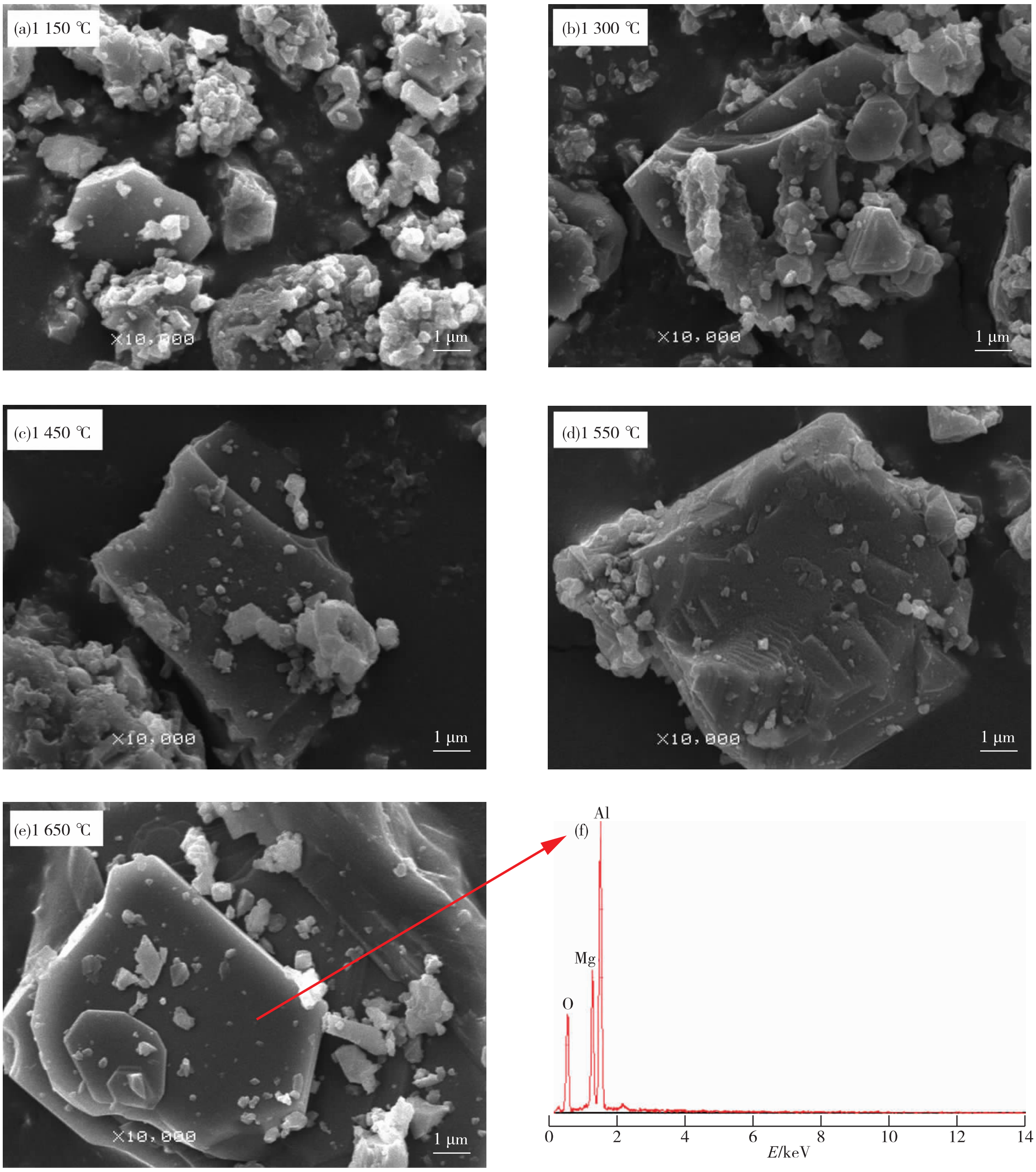

图3　不同烧结温度下试样的SEM形貌及EDS分析

Fig. 3　SEM and EDS analysis of samples at different sintering temperatures

2.3　焙烧温度对气孔率及抗压强度的影响

图4为烧结温度对镁铝尖晶石材料物理性能的影响。随着烧结温度的升高,试样的气孔率逐渐下降,1 150 ℃时气孔率为47.2%,1 650 ℃时气孔率为33.3%,气孔率降低了29.4%。与此同时,试样的强度随烧结温度的增加逐渐升高,1 150 ℃时试样抗压强度为24.5 MPa,1 650 ℃时提升至43.5 MPa,强度增加了77.5%。这是因为,当烧结温度增加时,无害化铝灰和氧化镁基体中的气体被持续排出,同时氧化铝与氧化镁之间发生固-固反应,镁铝尖晶石晶粒逐渐形成并长大,试样的致密度得到提升。因此可以通过增加烧结温度来提升材料的物理性能。

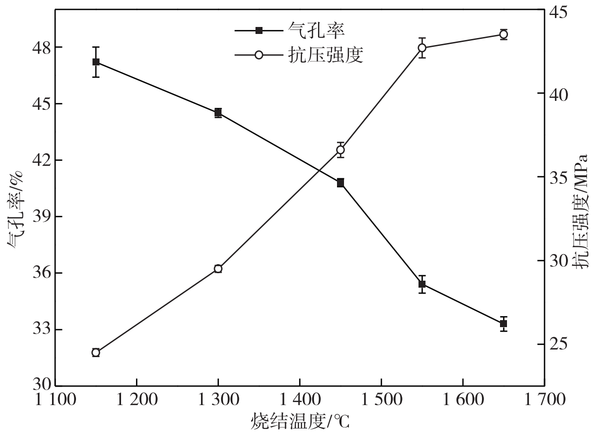

图 4　烧结温度对物理性能的影响

Fig. 4　Effects of sintering temperature on physical properties

2.4　焙烧温度对线变化率的影响

图 5 为不同烧结温度下试样的线变化率曲线。从图 5 可知,试样在 1 150 ℃时就已经开始膨胀,说明此时镁铝尖晶石已经开始生成[8],随烧结温度的继续升高,试样线膨胀率呈现增大趋势;当烧结温度为 1 550 ℃时,试样出现线收缩特性,在 1 650 ℃时收缩率为 3.04%,说明此温度下由烧结引起的收缩率大于原料尖晶石化反应膨胀率,宏观呈现为试样致密化。这是因为,试验所用的无害化铝灰含有一定量的 TiO_2、Fe_2O_3 及 SiO_2 等低熔点杂质,在烧结温度为 1 550 ℃及以上时,整个反应体系内液相增多,一方面改善了固-固反应的动力学环境,晶界通过移动,实现大小晶粒的融合-长大,形成晶体发育完整镁铝尖晶石;另一方面,液相出现致使坯体中显气孔不断被吞噬,使得试样变得致密化。

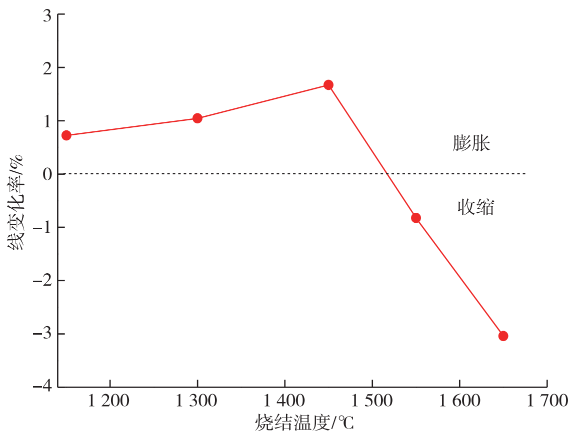

图 5　不同烧结温度下试样的线变化率

Fig. 5　Linear change of samples at different sintering temperatures

3　结论

1)以无害化铝灰和氧化镁为原料,采用烧结法制备镁铝尖晶石材料在技术上是可行的,烧结后的主要物相为镁铝尖晶石和刚玉。

2)烧结温度是合成镁铝尖晶石材料的关键因素,影响试样最终物相组成、物理性能及使用性能,较适宜的烧结温度为 1 650 ℃,此时气孔率为 33.3%,抗压强度为 43.5 MPa。

参考文献

[1] LI S,LIU W C,LIU Z K,et al. Experimental study on oxidizing roasting process of black dross [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals,2019,72(9):2293-2298.

[2] 李帅,刘万超,刘中凯,等. 铝灰处理技术现状及展望[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(10):25-30.
LI S, LIU W C, LIU Z K, et al. Technical state and prospect on processing of aluminum dross [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2018(10):25-30.

[3] SHEN H T,FORSSBERG E. An overview of recovery of metals from slags[J]. Waste Management,2003,23(10):933-949.

[4] GIL A,KORILI S A. Management of the salt cake generated at secondary aluminium melting plants[M]//SARKAR S K. Environment Management, Sciyo, Croatia,2010:150-158.

[5] BRUCKARD W J, WOODCOCK J T. Recovery of valuable materials from aluminium salt cakes [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(1):1-5.

[6] 刘万超,李帅,刘中凯,等. 一种低污染的二次铝灰处理方法:CN109127654A[P]. 2019-01-04.
LIU W C, LI S, LIU Z K, et al. A low pollution secondary aluminum dross treatment method: CN109127654A[P]. 2019-01-04.

[7] 陆佩文. 无机材料科学基础[M]. 武汉:武汉理工大学出版社,1996:283-312.
LU P W. Fundamentals of Inorganic Materials Science[M]. Wuhan:Wuhan University of Technology Press,1996:283-312.

[8] SAKO E Y,BRAULIO M A L,ZINNGREBE E,et al. Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al_2O_3-MgO refractory castables[J]. Ceramics International, 2012, 38(3):2243-2251.