



## 铝灰中活性物相的反应行为

刘桂华<sup>1</sup>, 黄文强<sup>1</sup>, 熊德芬<sup>2</sup>, 王洪阳<sup>1</sup>, 李小斌<sup>1</sup>, 周秋生<sup>1</sup>, 彭志宏<sup>1</sup>, 齐天贵<sup>1</sup>

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 云南文山铝业有限公司, 文山 663099)

**摘 要:** 采用 XRD 和 SEM-EDS (微区分析) 研究了铝灰的工艺矿物学以及其活性物相 Al 和 AlN 在水和氢氧化钠溶液中的反应行为。结果表明: 铝灰中活性物相 Al、AlN 等含量较多, 且 AlN 含量多于 Al 的。铝灰中 Al 多以球形颗粒单独存在, 也常与 Si 嵌布形成合金; AlN 以大颗粒块状或针状颗粒单独存在, 也可与  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共存; 刚玉( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 存在的形态不一; NaCl 大多单独聚集存在, 少部分被包裹和分散。活性含铝物相 Al 和 AlN 在与水反应时, 反应缓慢, 反应率小; AlN 比 Al 更易反应; Al 与水反应生成的氢氧化铝包裹了 Al 颗粒, 阻碍了反应进行。而与浓氢氧化钠溶液反应时, 铝灰中的 Al 和 AlN 迅速发生化学反应, 常温下 0.5 h 反应率均达到 80% 以上, 并且 Al 比 AlN 更易反应。Si 和 SiO<sub>2</sub> 也会发生反应。同时, 温度升高有利于 Al 和 AlN 与水或碱反应。

**关键词:** 铝灰; 铝; 氮化铝; 工艺矿物学; 水; 氢氧化钠

**文章编号:** 1004-0609(2018)-11-2341-10

**中图分类号:** TF09

**文献标志码:** A

铝电解和铝熔炼过程中, 均会大量产生铝灰<sup>[1-2]</sup>。铝灰中主要存在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、SiO<sub>2</sub>、MgO、Al 和少量的 Si、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 物质, 也可能含有较多的 CaF<sub>2</sub>、NaCl、KCl 和 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等<sup>[3-5]</sup>。尽管铝灰是一种含铝资源, 但铝灰是一种危废。铝灰与溶液接触, 其 Al、AlN、Si 等活性物相反应生成易爆 H<sub>2</sub> 和刺鼻难闻 NH<sub>3</sub>, 而氯化盐和氟化盐可进入溶液中, 从而污染空气和水体<sup>[1, 6]</sup>。因此, 铝灰的安全经济利用一直是研究的热点, 也是世界性难题<sup>[1, 7]</sup>。

传统火法转盐炉(RSF)可回收金属铝; 火法处理铝灰还可制备混凝土砖、耐火材料等非金属产品和低品质氧化铝等。上述工艺流程简单, 但存在铝回收率低(或产品品质低)、成本偏高、含氯和氟气体难处理、设备腐蚀严重等缺点, 同时工艺中实现完全隔离铝灰与水(溶液)接触也存在较多困难<sup>[8-11]</sup>。而以铝灰为原料, 湿法合成聚合氯化铝(PAC)、AlPO<sub>4</sub>-5/CrAlPO-5、 $\eta$ ( $\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、X-Al 型水滑石(X=Mg、Ca 和 Zn)、(Mg,Si)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石、Al-Si 合金和棕刚玉<sup>[7, 12-14]</sup>等时成本低, 但需要安全处理氢气、氨气和进入溶液中的氯化盐和氟化盐等。因此, 铝灰的安全利用都离不开活性物相(Al、AlN、Si)和氯化盐、氟化盐的处理。SVEDBERG 等<sup>[15]</sup>研究了不同 pH 值下 85 °C 时 AlN 与

水的反应规律, 发现在水中可生成具有不同比例的 AlOOH 和 Al(OH)<sub>3</sub> 相。KRNEL 等<sup>[16]</sup>发现, AlN 水解反应之前存在诱导期, 该诱导期随着温度的升高而缩短, 随着溶液 pH 值的降低而延长。FUKUMOTO 等<sup>[17]</sup>研究了在室温到 100 °C 条件下, 粉末和用该粉末烧结的 AlN 陶瓷块体的水解行为, 也认为 AlN 在发生水解反应之前存在诱导期, 诱导期随着温度的升高而缩短; 烧结后的 AlN 陶瓷块体在室温下不发生水解, 在 373 K 下有轻微的水解, 水解后的 pH 值仅达到 8。上述纯 AlN 与水的反应机制并未充分阐明。姜澜等<sup>[14]</sup>、张勇等<sup>[18]</sup>不考虑铝灰中其他物相的反应, 研究 AlN 的水解行为, 明确了温度、液固比、搅拌等因素的影响规律, 但铝灰中 AlN 是和 Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si 等物相共存, 难以忽略它们对 AlN 反应行为的影响。本文作者在实验中也发现, 铝灰中 Al、AlN、Si 反应行为复杂, 在水中比在碱液中氢气和氨气释放时间长。主要原因可能铝灰中各物相工艺矿物学复杂, 在反应过程中各物相反应行为相互影响显著。而这一方面的研究尚无明确结论, 也不利于铝灰的清洁安全综合利用。

旨在湿法安全处理铝灰, 本文作者着眼于铝灰中活性含铝物相(铝、氮化铝)反应行为, 研究了铝灰中各物相的工艺矿物学, 分析了其在碱性和水体系下的

反应行为,探讨了各因素对铝灰活性含铝物相反应的影响规律。

# 1 实验

## 1.1 实验原料

铝灰从云南某铝厂堆场中取出,是铝电解和铝熔铸过程中产生的铝灰。铝灰的粒度在 40~200 μm 之间,  $d_{50}$  为 82.358 μm(见图 1)。

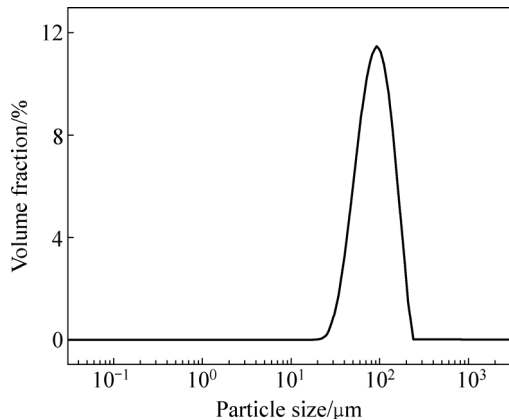


图 1 铝灰的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of aluminum dross

铝灰的 X 荧光光谱(XRF)分析结果(见表 1)表明。铝灰中的主要元素为 Al、O、Cl、Na、F、Mg、Si、K、Ca, 其他含量约 1.5%的元素包括 Ti、Fe、Sr、S、V、Mn、In、Zn、P 等。

表 1 铝灰中主要元素含量

Table 1 Content of elements in aluminum dross (mass fraction, %)

Al	O	Cl	Na	F	Mg	Si	K	Ca	Ti
44.69	25.07	10.10	6.57	4.57	2.18	2.06	2.03	1.10	0.49
Fe	Sr	S	V	Mn	In	Zn	P	Cu	Ni
0.27	0.23	0.18	0.14	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01

## 1.2 实验过程

称取 3 g 铝灰加入到 250 mL 盛有溶液的单口圆底烧瓶中,恒温水浴锅控制反应温度,磁力搅拌,三级稀硫酸吸收氨,采用排水法收集氢气。实验连接如图 2 所示。

反应结束后,反应后浆液经真空抽滤、开水洗涤,滤渣在 60 °C 下烘干 24 h,然后对滤渣再进行形貌和物相分析。

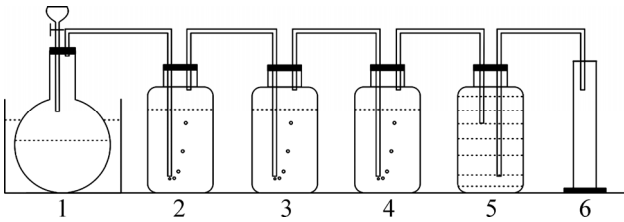


图 2 实验装置连接示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus: 1—100 mL deionized water or 300 g/L NaOH solution; 2, 3, 4—Dilute sulphuric acid; 5, 6—Water

## 1.3 测试方法

使用 JSM-6360LV 型高低真空扫描电子显微镜(日本电子公司)观察样品微观形貌。同时,为分析各物相粒子嵌布规律,取一定量的铝灰经煮胶,用无水乙醇代替水进行磨片和抛光,然后再进行电镜面扫描分析。

使用 PW2424 型 X 荧光光谱仪分析铝灰中各元素的含量。使用 LS-POP 型激光粒度分布仪分析铝灰的中位径( $d_{50}$ )。物相组成采用日本理学 3014Z 型 X 射线衍射分析仪(XRD)进行分析,其衍射条件为: Cu 靶  $K_{\alpha}$  辐射源( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ),管电压为 40 kV,扫描速度 10 ( $^{\circ}$ )/min,步长 0.02 ( $^{\circ}$ )/步,扫描角度 5°~75°。

硫酸收集氨后,采用水杨酸分光光度法测定氮含量<sup>[19]</sup>。采用排水法测定氢气体积。

XRD 物相半定量分析方程<sup>[20-21]</sup>:

$$X_i = \frac{I_i K_i}{\sum_{j=1}^n I_j K_j} \times 100\% \tag{1}$$

式中:  $X_i$  为  $i$  相的质量分数;  $I_i$ 、 $I_j$  分别为  $i$ 、 $j$  相最强衍射峰的积分强度;  $K_i$ 、 $K_j$  分别为  $I_i / I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$  和  $I_j / I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$  的比值( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为参比相);  $n$  为铝灰中物相数。

此方法在没有内标的情况下也可进行分析,考虑到分析误差和物相结晶度不同,半定量分析误差范围低于 5%。

铝灰中活性物相 Al 和 AlN 的反应率  $\eta$ :

$$\eta = \frac{V_1}{V_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中:  $V_1$  为反应释放出的  $\text{H}_2$  或  $\text{NH}_3$  体积;  $V_0$  为铝灰中 Al 或 AlN 完全反应可释放出  $\text{H}_2$  或  $\text{NH}_3$  体积。

2 结果与讨论

2.1 铝灰中主要物相和分布

铝灰 XRD 图谱见图 3。结果显示, 铝灰中的主要物相为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$  和  $\text{SiO}_2$ , 其中  $\text{Si}$  和  $\text{SiO}_2$  的衍射峰最为微弱, 含量少。由于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在常温常压下稳定不易与溶液反应, 因而本研究中定义其为非活性物相, 而  $\text{AlN}$ 、 $\text{Al}$  和  $\text{Si}$  等定义为活性物相。单质  $\text{Si}$  在铝灰中含量很少, 且与  $\text{Al}$  反应行为类似, 故不重点考察。

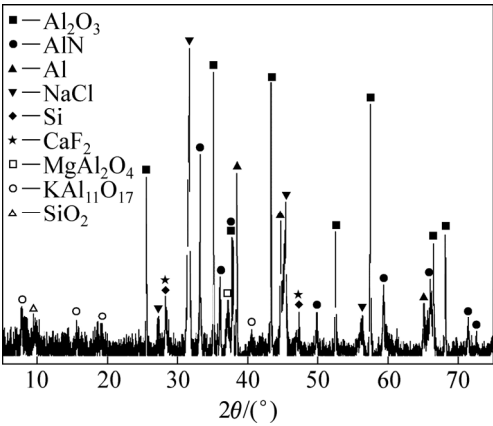


图 3 铝灰的 XRD 谱  
Fig. 3 XRD pattern of aluminum dross

进一步对铝灰中 44.69% 铝中含铝物相进行分析 (见表 2)。结果显示, 总铝中 68.58% 为活性含铝物相, 表明该铝灰中活性含铝物相量多, 氧化铝物相相对较少。也预示着该铝灰危害性较大。

表 2 铝灰含铝物相中铝的化学组成  
Table 2 Al content in aluminum bearing substances of aluminum dross

Containing Al phase	Al content, w/%
Al/AlN	30.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.04
Total Al	44.69

基于 XRD 谱, 进一步半定量分析活性含铝物相分布规律, 结果显示活性含铝物相中  $\text{AlN}$  占 65.4%, 每 3 g 铝灰中理论可释放 185 mL  $\text{NH}_3$ , 单质  $\text{Al}$  占 34.6%, 每 3 g 铝灰中理论可释放 223 mL  $\text{H}_2$ 。

铝灰的 SEM 像如图 4 所示。由图 4 可知, 铝灰的粒度分布从几十到 200  $\mu\text{m}$  不等, 与粒度分布图 1

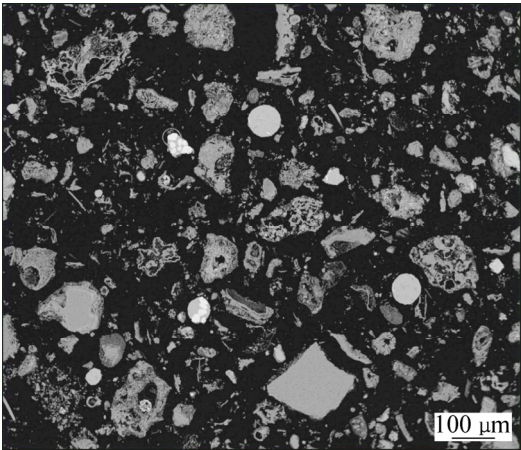


图 4 铝灰的 SEM 像  
Fig. 4 SEM image of aluminum dross

一致。铝灰中各物相颗粒形貌各异, 各物相可呈聚集状态, 颗粒形貌有呈球状、棱片状、颗粒状、长柱状和丝网状等; 不同亮度物相之间分布比较散, 但有少量的连生颗粒以及包裹颗粒。

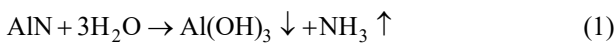
对不同类型颗粒区域进一步研究  $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{Na}$  和  $\text{Cl}$  元素的分布, 元素面扫描结果如图 5 所示。

图 5(a)所示为大块颗粒, 内含有致密和疏松多空不同布局。致密处主要是  $\text{Na}$  和  $\text{Cl}$  元素, 且分布均匀, 构成  $\text{NaCl}$  物相; 同时还含有  $\text{Al}$  和  $\text{O}$  元素, 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  物相; 也含有少量的  $\text{Si}$  元素。区域 II 是球形颗粒和形状不均的连生颗粒组成, 球形颗粒主要含有  $\text{Al}$  和  $\text{Si}$  元素, 以  $\text{Al}$  元素为主, 构成  $\text{Al-Si}$  互相嵌布, 且外围未观测到  $\text{O}$  元素的包裹, 以铝硅合金为主。连生疏松颗粒主要由  $\text{Al}$  和  $\text{O}$  元素组成, 以  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  形式结合; 连生密实部位主要是可溶性  $\text{NaCl}$  相。由上分析可知, 铝灰中  $\text{Al}$  和  $\text{O}$  结合形成  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 形貌无规则, 有呈丝网状或颗粒块状等;  $\text{NaCl}$  聚集存在, 可以独立物相颗粒存在, 也可与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  物相互相嵌布; 还有单质  $\text{Al}$  和  $\text{Si}$  呈球形,  $\text{Al-Si}$  互相嵌布形成稳定合金, 表面无氧化膜。

由于铝灰中主要物相既有单独存在的物相, 也有相互嵌布、包裹的物相, 因而活性物相与水、碱反应行为应该是复杂的。

2.2 铝灰与水反应行为

铝灰中活性物相  $\text{Al}$  和  $\text{AlN}$  在水体系下可能发生的化学反应方程式如下:





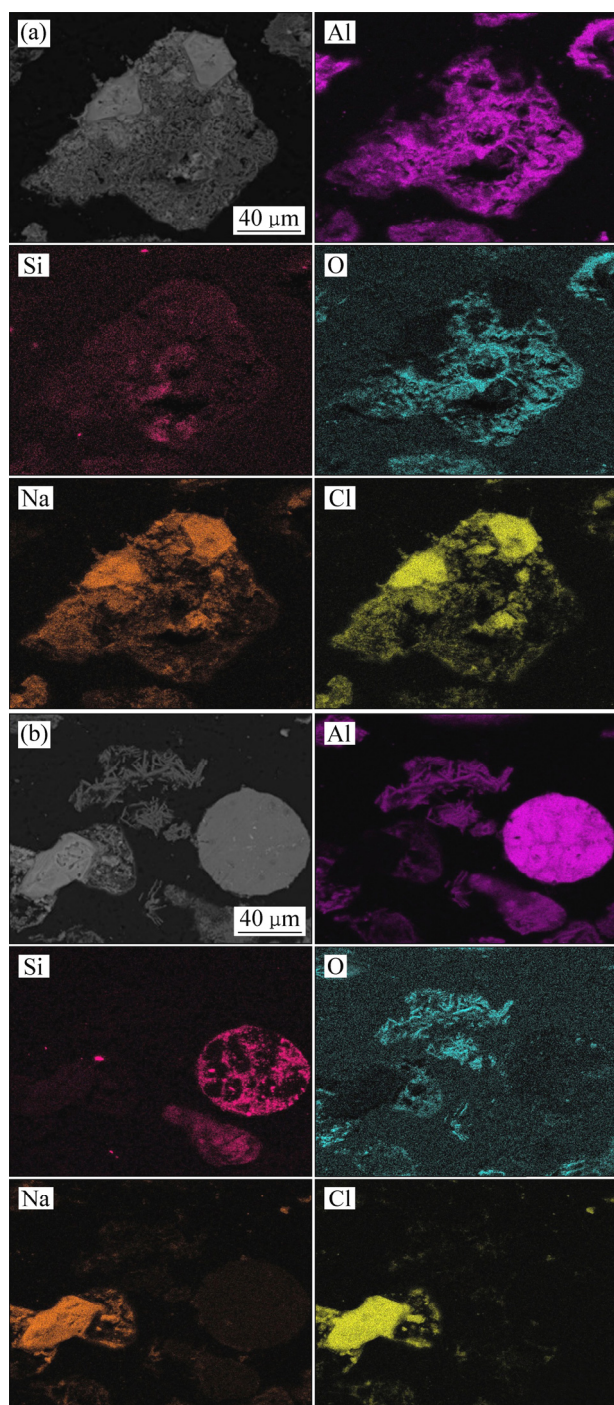
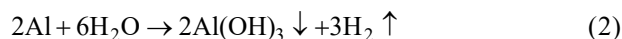


图5 铝灰的SEM像和微区元素面分布

Fig. 5 SEM images of aluminum dross and section-distribution of elements (Al, Si, O, Na and Cl): (a) Bulk particles; (b) Spherical and irregular particles



在本文实验条件中, 铝灰中 Al 和 AlN 的反应率随时间的变化规律如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 25 °C 时, 8 h 内 Al 与水几乎不反应, 8 h 开始缓慢反

应, 24 h 反应率约为 9%; 相对而言, AlN 易与水反应, 且随反应时间的延长, 反应率逐渐升高, 24 h 反应率约 12%, 不存在诱导期, 这与纯 AlN 反应行为不同<sup>[16-17]</sup>。提高反应温度为 60 °C, Al 和 AlN 与水反应规律类似, 但反应率均明显增大, 这与姜澜等<sup>[14]</sup>的结果一致。总之, 在水中, Al 和 AlN 的反应行为不一致, 反应率不高, Al 反应率后期变化很小; AlN 更易反应, 且温度对反应的影响大于铝灰中 Al。为此, 针对反应渣的物相和物相分布来分析铝灰中 Al 和 Al 与水的反应行为。

### 2.3 铝灰与水反应渣分析

铝灰与水反应渣的 XRD 谱如图 7 所示。对比图 3, 铝灰与水反应 1 h 后, 图 7(a)中除 NaCl 的衍射峰消失外, 渣中的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaF}_2$ 、Si、 $\text{SiO}_2$ 、Al 和 AlN 等的衍射峰明显。反应 24 h 后, 图

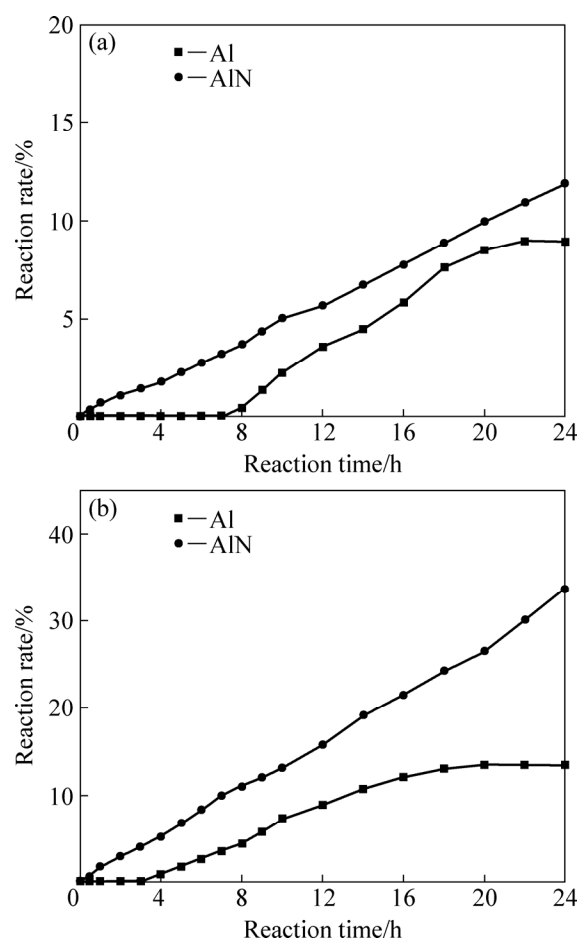


图6 时间对铝和氮化铝与水反应率的影响

Fig. 6 Effect of time on reaction rate of Al and AlN in water at different temperatures (Reaction time:  $t=0-24$  h, aluminum dross: 30 g/L): (a)  $\theta=25$  °C; (b)  $\theta=60$  °C

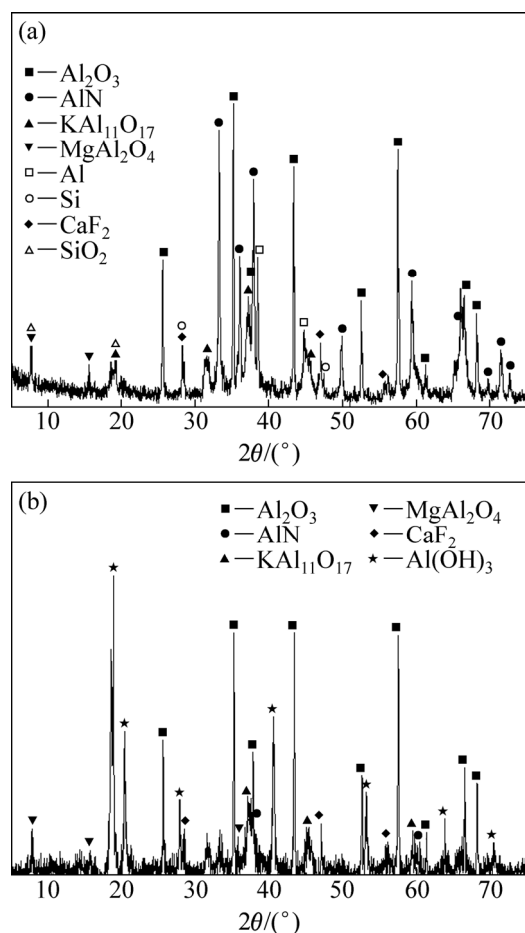


图 7 铝灰与水反应后残渣的 XRD 谱

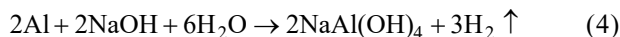
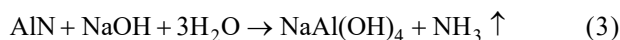
Fig. 7 XRD patterns of residue after aluminum dross reacting with water ( $\theta=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ): (a)  $t=1\text{ h}$ ; (b)  $t=24\text{ h}$

7(b)中出现了新相  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的衍射强峰,也仍可检测到  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaF}_2$  和  $\text{AlN}$  的衍射峰,  $\text{NaCl}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}$  和  $\text{Al}$  衍射峰消失。因此,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  下 1 h 内, 铝灰中  $\text{NaCl}$  可溶解进入溶液中,  $\text{Al}$  和  $\text{AlN}$  几乎不反应, 与图 6 结果相符。

反应后渣的 SEM 和元素面扫描结果如图 8 所示。从图 8 中可知, 反应渣中存在  $\text{Al}$ 、 $\text{AlN}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等物相, 同时可观测到局部  $\text{Si-O}$  的存在, 氧化铝没有发生反应。密实球形颗粒为单质  $\text{Al}$  (或含少量的铝硅合金), 且在  $\text{Al}$  颗粒的周边观察到丰富的  $\text{O}$  元素 (见图 8(b) 和 8(c))。结合图 5 和 7 结果可以认为, 铝灰与水反应生成了氢氧化铝, 即可以认为  $\text{Al}$  被氢氧化铝包覆。正是这一包裹层, 阻碍铝与水的反应, 导致  $\text{Al}$  的反应率维持在一定值 (见图 6(a))。同时, 嵌布在  $\text{Al}$  中少量的  $\text{NaCl}$  没有被充分溶解, 说明铝灰中相互嵌布的物相影响了可溶性  $\text{NaCl}$  的溶解;  $\text{Si}$  无明显反应。

## 2.4 铝灰与氢氧化钠溶液反应行为

铝灰中  $\text{Al}$ 、 $\text{AlN}$  在氢氧化钠溶液体系下可能发生的化学反应方程式如下:

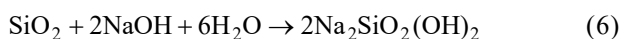
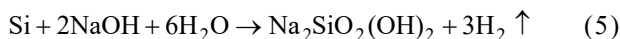


铝灰中  $\text{Al}$  和  $\text{AlN}$  与氢氧化钠溶液反应率随时间变化如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 铝灰与 300 g/L 氢氧化钠在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  下均剧烈反应, 接近反应完全, 且都在 0.5 h 内反应率达 80% 以上。在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  下, 3 h 内单质  $\text{Al}$  和  $\text{AlN}$  与氢氧化钠反应率达 97% 以上; 而在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{Al}$  的反应率 1 h 之后趋于稳定, 达 98.6%,  $\text{AlN}$  的反应率 2 h 之后趋于恒定, 达 97.3%。由此可见, 在 300 g/L 氢氧化钠溶液下, 铝灰中的  $\text{Al}$  和  $\text{AlN}$  极易与其反应释放出  $\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$ ; 且温度越高, 反应速率越大。相对而言,  $\text{Al}$  与氢氧化钠的反应率高于  $\text{AlN}$  与氢氧化钠的反应率, 这与在水中反应行为不同。 $\text{Al}$  和  $\text{AlN}$  在碱液中的快速反应, 为湿法碱性体系中回收铝带来一定的困难。

## 2.5 铝灰与氢氧化钠溶液反应渣分析

铝灰与氢氧化钠溶液反应渣的 XRD 谱见图 10。从图 10(a) 中可见, 反应渣中的物相主要有  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$ 、 $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ 、 $\text{CaF}_2$  等;  $\text{AlN}$  的衍射峰减弱,  $\text{Al}$  的衍射峰较弱, 说明  $\text{Al}$  和  $\text{AlN}$  已明显反应;  $\text{NaCl}$  特征峰消失,  $\text{NaCl}$  溶于溶液中。而图 10(b) 中  $\text{AlN}$  的衍射峰微弱,  $\text{Al}$  的衍射峰消失。从铝灰与氢氧化钠溶液反应渣的 XRD 谱也可知, 铝灰中的  $\text{Al}$  和  $\text{AlN}$  很容易与浓氢氧化钠溶液反应, 且可以看出  $\text{Al}$  的反应更快。结合图 7 中结果还可知, 氟化钙是惰性能物质, 由此可使预处理-火法综合利用复杂化。

从图 10(a) 和 (b) 中还能发现,  $\text{Si}$  和  $\text{SiO}_2$  的衍射峰都消失, 这说明在浓碱中, 还发生了如下反应, 并生成了含硅铝酸钠溶液。



反应渣的 SEM 和元素面扫描结果见图 11。由图 11 可知, 与浓碱反应 0.5 h 后, 反应渣中大量存在的元素仍是  $\text{Al}$  和  $\text{O}$ , 有  $\text{Al}$  和  $\text{O}$  面扫图像均能重叠区域, 也有单质  $\text{Al-Si}$  共存区域 (与图 5 中区域 II 的不同), 还有  $\text{Al}$  单独存在区域。这一现象与图 8 有所不同, 在碱体系与  $\text{Al}$  反应生成铝酸钠溶液不会形成氢氧化铝膜。



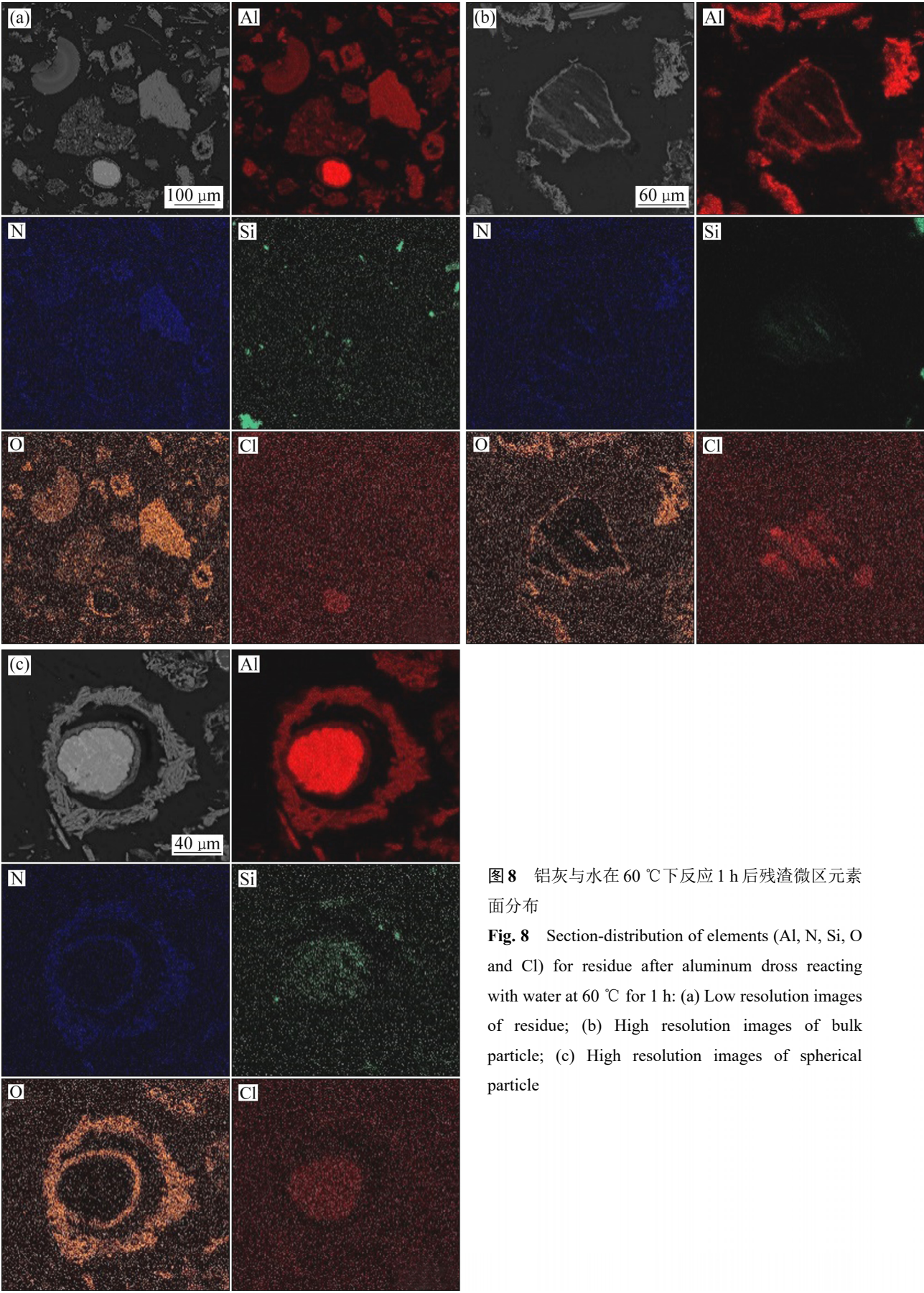


图8 铝灰与水在 60 °C 下反应 1 h 后残渣微区元素面分布

**Fig. 8** Section-distribution of elements (Al, N, Si, O and Cl) for residue after aluminum dross reacting with water at 60 °C for 1 h: (a) Low resolution images of residue; (b) High resolution images of bulk particle; (c) High resolution images of spherical particle

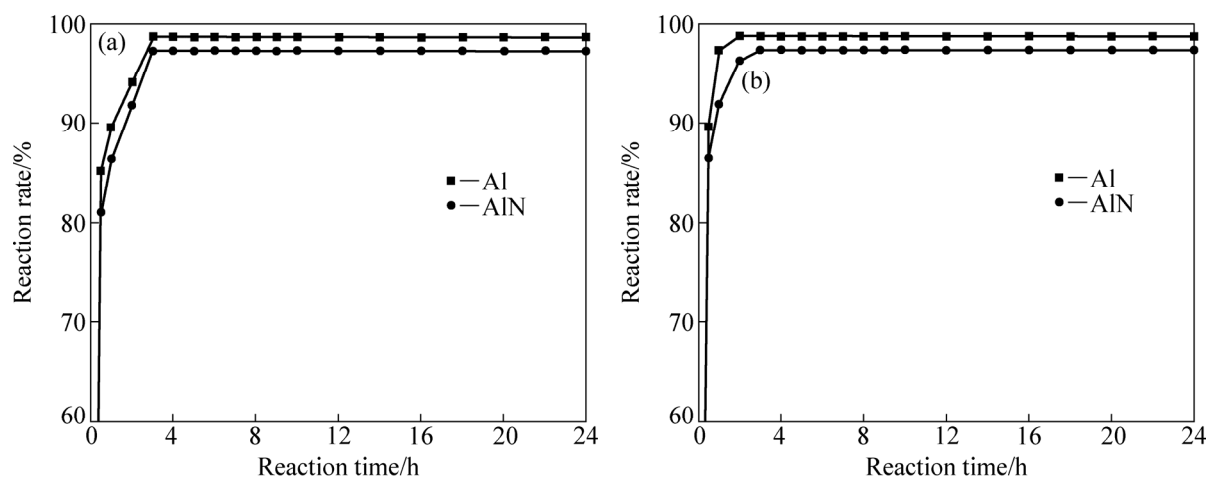


图 9 时间对铝和氮化铝与氢氧化钠反应率的影响

**Fig. 9** Effect of time on reaction rate of Al and AlN in NaOH solution at different temperatures ( $\phi_{\text{NaOH}}=300$  g/L, aluminum dross: 30 g/L): (a)  $\theta=25$  °C; (b)  $\theta=60$  °C

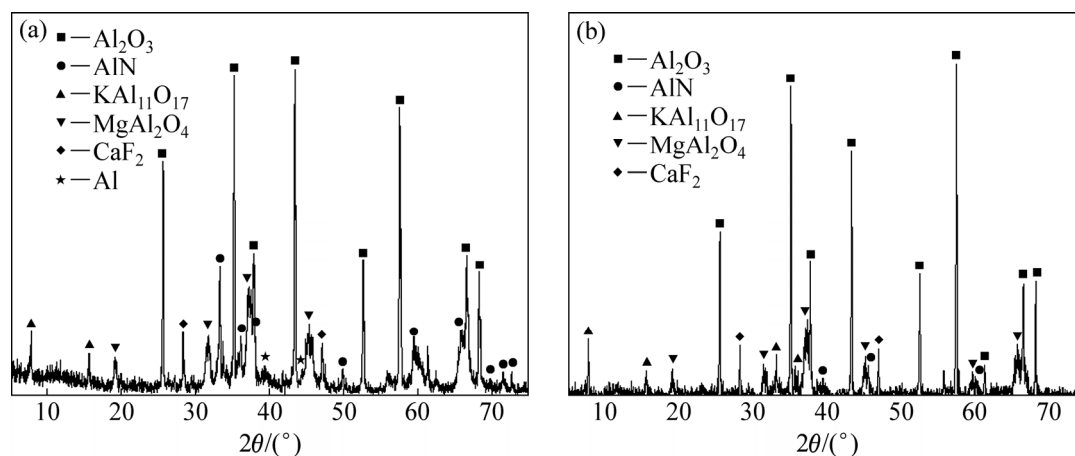


图 10 铝灰与氢氧化钠反应渣的 XRD 谱

**Fig. 10** XRD patterns of residue after aluminum dross reacting with NaOH solution ( $\theta=25$  °C): (a)  $t=0.5$  h; (b)  $t=24$  h

还可观察到 Al、N 和 O 元素面扫图像重叠区域, AlN 以方形块状呈现, 颗粒较大; 部分 Si 还可以颗粒状或与其他物相嵌布形式存在。上述结果表明, Al、AlN 和 Si 相均发生了反应, 这与 XRD 分析结果一致。

### 3 结论

1) 铝灰中主要物相为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、AlN、Al、NaCl、Si、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$  和  $\text{SiO}_2$ 。铝灰中 Al 多以球形颗粒存在, 常与 Si 嵌布, 生成铝硅合金; AlN 多以大颗粒块状物形式存在; 刚玉( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )存在的形态不一; NaCl 多聚集存在, 也可嵌布于  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中。

铝灰无论是在水还是在浓碱中, 其中活性物相可反应, 氯化盐可进入溶液, 而氟化盐仍留在残渣中。

2) 常温下铝灰中 Al 和 AlN 与水反应率低, 反应缓慢, AlN 比 Al 更易反应; 温度升高有利于 Al 和 AlN 与水反应, Al 与水反应生成氢氧化铝包裹了 Al 颗粒, 阻碍了反应进行; 包裹在铝或氧化铝中的氯化盐溶解速率也较慢; Si 相似没有反应。

3) 浓氢氧化钠溶液中, 铝灰中的 Al 和 AlN 迅速发生化学反应, 常温下 0.5 h 反应率均达到 80% 以上, 2~3 h 后, 反应率达 97% 以上, 反应放出  $\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$ ; Si 和  $\text{SiO}_2$  也会发生反应生成硅酸钠进入溶液。同时, 在浓碱条件下, Al 的反应活性强于 AlN 的, 不会出现氢氧化铝包裹层。



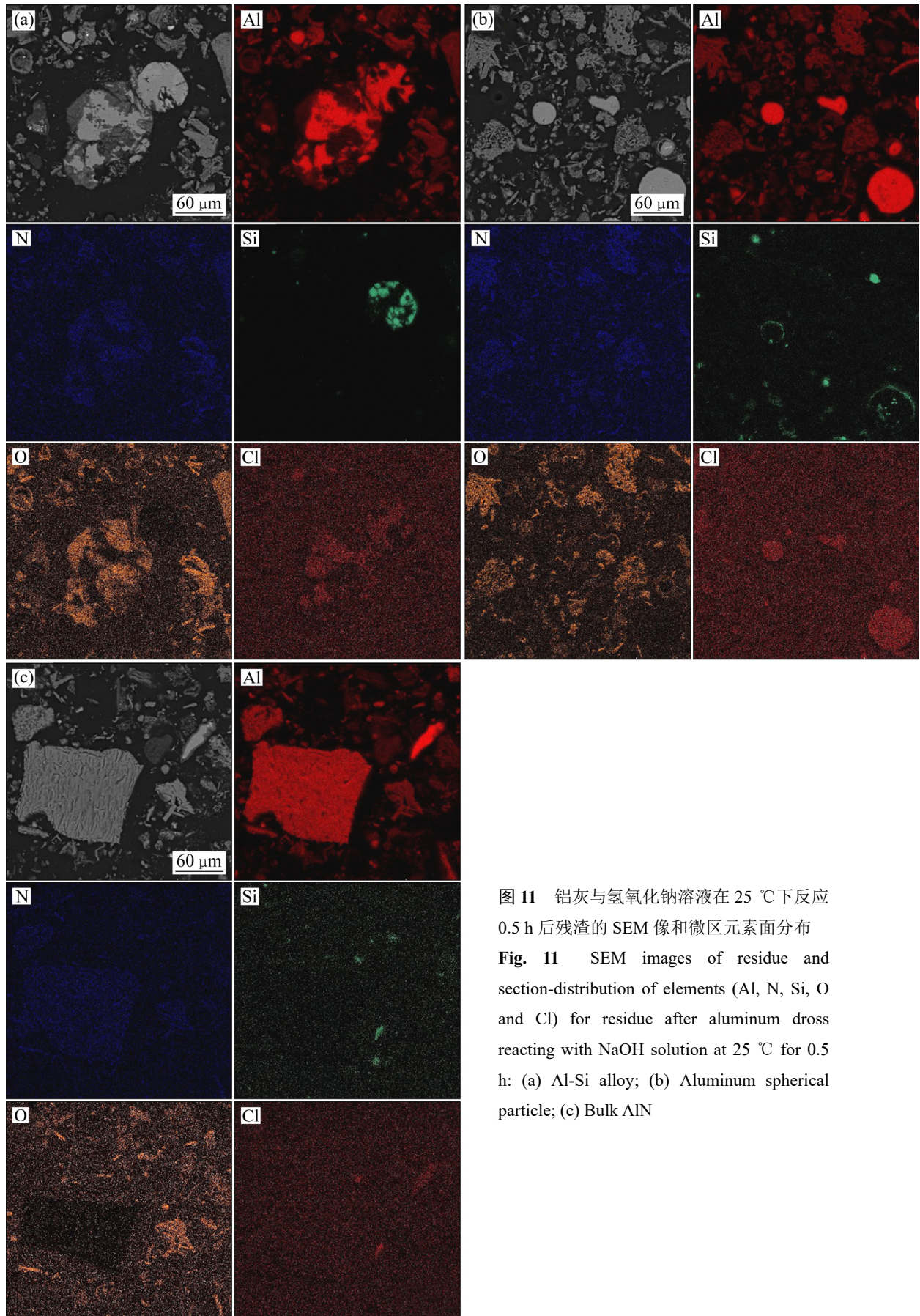


图 11 铝灰与氢氧化钠溶液在 25 °C 下反应 0.5 h 后残渣的 SEM 像和微区元素面分布

Fig. 11 SEM images of residue and section-distribution of elements (Al, N, Si, O and Cl) for residue after aluminum dross reacting with NaOH solution at 25 °C for 0.5 h: (a) Al-Si alloy; (b) Aluminum spherical particle; (c) Bulk AlN



## REFERENCES

- [1] HONG J P, WANG J, CHEN H Y, SUN B D, LI J J, CHEN C. Process of aluminum dross recycling and life cycle assessment for Al-Si alloys and brown fused alumina[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(11): 2155–2161.
- [2] 郭学益, 李 菲, 田庆华, 计 坤. 二次铝灰低温碱性熔炼研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012(3): 809–814.  
GUO Xue-yi, LI Fei, TIAN Qing-hua, JI Kun. Recovery of aluminium from secondary aluminum dross using low-temperature alkaline smelting[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2012(3): 809–814.
- [3] MANFREDI O, WUTH W, BOHLINGER I. Characterizing the physical and chemical properties of aluminum dross[J]. JOM, 1997, 49(11): 48–51.
- [4] FUKUMOTO S, HOOKABE T, TSUBAKINO H. Reaction between aluminum and water[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1998, 48(4): 199–203.
- [5] 张庆建, 丁仕兵, 冯丽丽, 宋 飞, 管 嵩, 郭 兵. X射线技术在铝灰分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2012, 31(s1): 219–221.  
ZHANG Qing-jian, DING Shi-bing, FENG Li-li, SONG Fei, GUAN Song, GUO Bing. Application of X-ray technique in analysis of aluminium dross[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(s1): 219–221.
- [6] 吴 龙, 胡天麒, 郝以党. 铝灰综合利用工艺技术进展[J]. 有色金属工程, 2016, 6(6): 45–49.  
WU Long, HU Tian-lin, HAO Yi-dang. Progress of utilization technology for aluminum ash[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2016, 6(6): 45–49.
- [7] 柴登鹏, 周云峰, 李昌林, 汪艳芳, 刘 卓. 铝灰综合回收利用的国内外技术现状及趋势[J]. 轻金属, 2015(6): 1–4.  
CHAI Deng-peng, ZHOU Yun-feng, LI Chang-lin, WANG Yan-fang, LIU Zhuo. The technology status and trends of comprehensive recovery and utilization of aluminum dross both at home and abroad[J]. Light Metals, 2015(6): 1–4.
- [8] ÜNL N, DROUET M G. Comparison of salt-free aluminum dross treatment processes[J]. Resources Conservation & Recycling, 2002, 36(1): 61–72.
- [9] YOSHIMURA H N, ABREU A P, MOLISANI A L, DE CAMARGO A C, PORTELA J C S, NARITA N E. Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories[J]. Ceramics International, 2008, 34(3): 581–591.
- [10] EWAIS E M M, KHALIL N M, AMIN M S, AHMED Y M Z, BARAKAT M A. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement[J]. Ceramics International, 2009, 35(8): 3381–3388.
- [11] LUCHEVA B, TSONEV T, PETKOV R. Non-waste aluminum dross recycling[J]. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2005, 40(4): 335–338.
- [12] 张宁燕, 宁 平, 谢天鉴, 段 刚. 铝灰有价值组分回收及综合利用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(6): 1951–1956.  
ZHANG Ning-yan, NING Ping, XIE Tian-jian, DUAN Gang. Research progress on recycling and comprehensive utilization of aluminum dross[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(6): 1951–1956.
- [13] 李 菲, 郭学益, 田庆华. 二次铝灰制备  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  工艺[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(4): 383–389.  
LI Fei, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua. Preparation process of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  from secondary aluminium dross[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(4): 383–389.
- [14] 姜 澜, 邱明放, 丁友东, 苏 楠, 姚 泉. 铝灰中 AlN 的水解行为[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3555–3561.  
JIANG Lan, QIU Ming-fang, DING You-dong, SU Nan, YAO Quan. Hydrolysis behavior of AlN in aluminum dross[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3555–3561.
- [15] SVEDBERG L M, ARNDT K C, CIMA M J. Corrosion of aluminum nitride (AlN) in aqueous cleaning solutions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 83(1): 41–46.
- [16] KRNEL K, KOSMAČ T. Protection of AlN powder against hydrolysis using aluminum dihydrogen phosphate[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(10): 2075–2079.
- [17] FUKUMOTO S, HOOKABE T, TSUBAKINO H. Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(11): 2743–2748.
- [18] 张 勇, 郭朝晖, 王 硕, 肖细元. 响应曲面法对铝灰中 AlN 的水解行为[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 919–927.  
ZHANG Yong, GUO Zhao-hui, WANG Shuo, XIAO Xi-yuan. Hydrolysis behavior of AlN in aluminum dross with response surface methodology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 919–927.
- [19] HJ 536—2009. 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法[S].  
HJ 536—2009. Water quality—Determination of ammonia nitrogen—Salicylic acid spectrophotometry[S].
- [20] LI X, XU X, ZHOU Q, QI T, LIU G, PENG Z, CUI Y, LI J.  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$  prepared by roasting tungsten-containing materials and its leaching performance[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2015, 52: 151–158.
- [21] AL-JAROUDI S S, UL-HAMID A, MOHAMMED A R I, SALIH S. Use of X-ray powder diffraction for quantitative analysis of carbonate rock reservoir samples[J]. Powder Technology, 2007, 175(3): 115–121.

## Reaction behavior of active phases in aluminum dross

LIU Gui-hua<sup>1</sup>, HUANG Wen-qiang<sup>1</sup>, XIONG De-fen<sup>2</sup>, WANG Hong-yang<sup>1</sup>,  
LI Xiao-bin<sup>1</sup>, ZHOU Qiu-sheng<sup>1</sup>, PENG Zhi-hong<sup>1</sup>, QI Tian-gui<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Yunan Wenshan Aluminium Co., Ltd., Wenshan 663099, China)

**Abstract:** The mineralogy of aluminum dross and the reaction behavior of the active phase (Al and AlN) in water and sodium hydroxide solution were investigated by XRD and SEM-EDS (microanalysis). The results indicate that more Al and AlN occur in aluminum dross, and AlN content is more than Al content. Al exists alone as spherical particles or appears in Al-Si alloy. AlN can exist alone or co-exist with  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the shape of large particles or needle-like particles, respectively, corundum ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) appearance is irregular. NaCl occurs alone or appears together with other phases, Al or AlN reacts with water slowly. AlN is more active compared with Al in water. Moreover, the formation of aluminum hydroxide on Al particle limits the reaction of Al in water. However, Al or AlN quickly reacts with the concentrated NaOH solution with reaction rate of above 80% at 25 °C for 0.5 h, Al reacts more quickly as comparison with AlN in NaOH solution. Meanwhile, Si and SiO<sub>2</sub> also react with the concentrated NaOH solution. In addition, elevating temperature promotes the reaction of AlN and Al in water or NaOH solution.

**Key words:** aluminum dross; aluminum; aluminum nitride; mineralogy; water; sodium hydroxide

**Foundation item:** Project(51604309) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2017-08-24; **Accepted date:** 2018-01-05

**Corresponding author:** LIU Gui-hua; Tel: +86-731-88830453; E-mail: liugh303@163.com

(编辑 李艳红)