

# 铝灰检测技术研究进展

李 波, 张树朝, 瞿媛媛

(中铝郑州有色金属研究院有限公司, 河南 郑州 450041)

**摘 要:** 铝灰已被列入国家危险废物名录, 属于 HW48 有色金属采选与冶炼废物, 需按照危险废物管理的相关规定进行处置。不同来源(铝冶炼、铝加工、废铝回收)的铝灰性能、成分差别很大, 检测方法无法统一, 需要根据样品情况研究确定。为此, 很多学者利用 X 射线荧光光谱法半定量、湿法化学分析、电感耦合等离子体-原子发射光谱法、原子吸收光谱法、X 射线衍射法物相定性测试方法做了大量的研究工作, 发表了各自的研究成果, 也起草了几个行业标准。但一些论文、标准考虑不够全面, 提出的测试方法有待商榷。为了使从事铝灰处置的技术人员更加全面地了解铝灰成分的测试方法, 系统分析这些方法的优点及存在的不足, 同时提出通过 Rietveld 全谱拟合对铝灰进行定量分析的方法, 为原铝灰、无害化处理后铝灰的分析检测提供了一种新的思路。

**关键词:** 铝灰; 检测技术; X 射线荧光光谱法; 湿法化学分析; X 射线衍射法; Rietveld 全谱拟合

**中图分类号:** X758 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)10-0833-07

**引用格式:** 李波, 张树朝, 瞿媛媛. 铝灰检测技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(10): 833-839.

LI B, ZHANG S C, QU Y Y. Research Progress of the Test Technology of Aluminum Dross[J]. Materials China, 2023, 42(10): 833-839.

## Research Progress of the Test Technology of Aluminum Dross

LI Bo, ZHANG Shuchao, QU Yuanyuan

(Zhengzhou Non-Ferrous Metals Research Institute Co., Ltd., of CHALCO, Zhengzhou 450041, China)

**Abstract:** Aluminum dross has been included in the national hazardous waste list and belongs to HW48 nonferrous metal mining and smelting waste, which needs to be disposed in accordance with the relevant regulations of hazardous waste management. The performance and composition of aluminum dross from different sources (aluminum smelting, aluminum processing, waste aluminum recovery) vary greatly, so there is no mature detection method for reference, which needs to be studied based on the sample. Therefore, many scholars have done a lot of researches by using X-ray fluorescence spectrometry semi-quantitative, wet chemical analysis, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, atomic absorption spectrometry, X-ray diffraction phase qualitative and other testing methods; published their own research results and drafted several industry standards. However, due to the insufficient consideration of individual standards and individual scholars, the test methods proposed are worth discussing. In order to enable the technical personnel engaged in aluminum dross disposal to have a more comprehensive understanding of the testing methods of aluminum dross, this paper systematically analyzes the advantages and disadvantages of the above methods, and proposes the method of Rietveld full spectrum fitting for quantitative analysis of aluminum dross, which provides a new idea for the analysis and detection of primary aluminum dross and aluminum dross after harmless treatment.

**Key words:** aluminum dross; test technology; X-ray fluorescence spectrometry; wet chemical analysis; X-ray diffraction method; Rietveld full spectrum fitting

### 1 前 言

依据《国家危险废物名录(2021年版)》, 铝灰属于 HW48 有色金属采选与冶炼废物, 需按照危险废物相关

要求处置。铝灰产生于所有熔融铝的工序, 主要包括: 原铝生产(电解铝)、铝合金生产、废铝回收再生及铝灰处理过程。通常, 按照金属铝含量的不同, 铝灰可分为一次铝灰和二次铝灰。从熔炼炉内扒出的铝渣称为一次铝灰, 外观上呈现灰白色, 主要是由金属 Al 和铝氧化物组成的混合物, 铝含量可达 70%, 也称之为白铝灰; 二次铝灰是一次铝灰提取金属 Al 后的废弃物。

由于来源不同, 铝灰的组成和含量会有较大区别。

收稿日期: 2021-08-27 修回日期: 2022-02-10

第一作者: 李 波, 男, 1980 年生, 正高级工程师,

Email: zyy\_libo@rilm.com.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202108037

铝冶炼过程中产生的铝灰, 占铸锭产量的 1.1% (质量分数, 下同) 左右, 成分相对简单且稳定, 主要由金属 Al、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、AlN、氯盐和电解质组成, 其中金属 Al 占 40% ~ 50%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  占 30% ~ 40%<sup>[1]</sup>; 铝加工过程产生的铝灰中, 除了有金属 Al、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、AlN、氯盐外, 还存在种类和含量不定的其他元素及氧化物。

原铝灰以及通过各种技术处理(湿法、火法)后的铝灰, 都需要对其化学组成, 特别是有害元素的含量有一个相对准确的测试结果, 但铝灰组成的复杂性——既包含单质(Al, Si, Cu, Mn, Mg, Zn 和 Ti 等), 又包含氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等)、氯化物(NaCl 和 KCl)、氟化物( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  和  $\text{CaF}_2$  等)、氮化物(AlN)等, 为分析检测工作带来了很大的困难和挑战。

已有不少学者对铝灰成分分析做了大量的研究工作, 并起草了 3 个行业标准。本文对已报道的分析方法、起草的标准进行简单的概述, 分析其优势及存在的不足。

## 2 铝灰分析相关标准

目前, 关于铝灰(铝渣)分析方面的标准包括 3 个, 分别是: YS/T 1177—2017《铝渣》、YS/T 1178—2017《铝渣物相分析 X 射线衍射法》和 YS/T 1179—2017《铝渣化学分析方法》。其中, YS/T 1177—2017《铝渣》为产品标准, 规定了 5 个品级铝渣中 Al、F、N、 $\text{SiO}_2$  的含量; YS/T 1178—2017《铝渣物相分析 X 射线衍射法》只是一个物相定性性的标准; YS/T 1179—2017《铝渣化学分析方法》包括 4 个部分, 即: 第 1 部分: 氟含量的测定 离子选择电极法、第 2 部分: 金属铝含量的测定 气体容量法、第 3 部分: 碳、氮含量的测定 元素分析法、第 4 部分: 硅、镁、钙含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法。

YS/T 1179—2017 第 1 部分通过将铝灰在 NaOH 中高温熔融, 然后将熔融物溶解的方法, 测定铝灰中的总 F 含量。第 2 部分用 NaOH 溶液溶出铝灰, 反应过程中铝灰中的 Al 与 NaOH 溶液反应生成  $\text{H}_2$ , 用气体容量法得出金属 Al 的含量, 因铝灰中含有 AlN, 且 AlN 与 NaOH 溶液反应会生成  $\text{NH}_3$ , 致使气体体积增大, 因此该方法测出的金属 Al 含量严重偏高。第 3 部分采用仪器法测定铝灰中的 C、N 含量, 仪器法需要标准样品, 合成 AlN 的活性与铝灰中 AlN 的活性存在差异, 该方法的准确性需要进一步验证。第 4 部分利用 HCl 浸取铝灰, 过滤残渣, 将残渣用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{H}_3\text{BO}_3$  混合溶剂熔融, 用 HCl 浸取熔融物, 合并浸取液于滤液中, 用电感耦合等离子体发射光谱法测定 Si、Mg、Ca 含量。

## 3 X 射线荧光光谱法

已报道的文献中<sup>[2-6]</sup>, 铝灰的成分有不少是采用 X

射线荧光光谱法测试的。X 射线荧光光谱法在有标样的情况下, 可以进行定量分析。20 世纪 90 年代以来, 各仪器商陆续开发出了无标定量的方法(半定量), 即: 设备自带几个熔融的样片, 每个样片里有几个元素, 可以测试从 F 到 U 这些元素。因设备自带的样片跟铝灰基体相差甚远, 且轻元素的荧光产额低, 而铝灰中主要是轻元素, 金属 Al 的存在更是加重了颗粒效应的影响, 所以轻元素无标定量的测试结果偏差很大, 只是一个半定量的结果, 仅能得出铝灰中含有的元素种类。同时, 荧光只能测试元素, 而不能得出元素的存在状态(单质还是化合物); 无法测试 N, 得不到 AlN 的结果。

## 4 湿法化学分析

采用湿法化学测试的关键是样品的溶解, 既要使样品完全溶解, 又不能有干扰。

### 4.1 铝灰中盐类含量的测定

铝灰中的盐类(NaCl、KCl 等)主要来源于除渣剂、精炼剂, 测试方法很简单, 直接用水溶解样品, 过滤后用原子吸收光谱法或火焰光度法<sup>[7]</sup>等测定溶液中的 Na 和 K 含量, 即可计算出 NaCl 和 KCl 的含量。需要注意其他水溶性钠盐、钾盐对结果的影响, 最好同时测试溶液中 Cl<sup>-</sup> 的含量, 以验证 Na 和 K 的测试结果。

### 4.2 铝灰中总 Al 含量的测定

张晨<sup>[8]</sup>将  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  在 900 °C 高温下熔融 20 min 消解铝灰样品, 加 HCl 提取熔融物, 同时采用传统滴定法和电感耦合等离子体-原子发射光谱法<sup>[9]</sup>测定铝灰中的 Al 含量。

### 4.3 铝灰中 AlN 含量的测定

#### 4.3.1 仪器法

氧氮分析仪能够在惰性气氛下, 通过脉冲加热分解试样, 由热导检测器测定 N 的含量<sup>[10, 11]</sup>, 仪器测定范围为  $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ 。一般铝灰中的 N 含量都超过仪器的检测范围, 所以仪器法的测定结果准确性不高。

#### 4.3.2 凯氏定氮法

采用碱液与铝灰反应<sup>[4, 12-14]</sup>, 使锥形瓶中产生  $\text{NH}_3$ , 冷凝后用硼酸溶液吸收反应产生的  $\text{NH}_3$ , 用氨基磺酸标准溶液进行滴定, 根据氨基磺酸消耗的量, 计算得到 N 的质量分数, 进而计算出 AlN 含量。测试过程需要加热, 温度控制不当, 样品溢出或消解不完全都会造成含量偏差。温度偏高, 溶液会溢出凯氏烧瓶; 温度偏低, 样品无法完全消解。

#### 4.3.3 方法对比

本工作选取了 4 个未处理的铝灰样品, 分别采用氧氮分析仪和凯氏定氮法测定 N 含量, 得出的结果如表 1

所示。从表中可以看出, 采用氧氮分析仪测出的 N 含量严重偏高, 这可能是由于在 3000 °C 下高温熔融样品的过程中, 铝灰中的 N 以  $N_2$  的形式释放出来的同时, 铝灰中的盐类等物质也会挥发成气体, 随同  $N_2$  一起进入热导池, 使测试的导热系数偏高, 最终导致测试 N 含量偏高。

表 1 氧氮分析仪(法 1)和凯氏定氮法(法 2)测定铝灰中 N 含量  
Table 1 Nitrogen content in aluminum dross determined by oxygen and nitrogen analyzer (method 1) and Kjeldahl method (method 2) (w / %)

Samples	Method 1	Method 2
1	15.1	8.39
2	30.6	7.43
3	19.8	9.93
4	15.4	9.12

#### 4.4 铝灰中 Al 单质含量的测定

##### 4.4.1 气体容量法

气体容量法<sup>[15, 16]</sup>根据铝灰试样与 NaOH 溶液反应所产生的  $H_2$  的体积, 通过化学公式反推铝灰中 Al 的含量, 该方法简单。但是铝灰中含有的 AlN 也会与 NaOH 反应生成  $NH_3$ , 增大  $H_2$  的体积, 导致计算的 Al 含量严重偏高。因此, 想要得到比较准确的结果, 需要在测定  $H_2$  体积的反应装置前面加装一个吸收  $NH_3$  的装置, 或者测量前在不损失 Al 单质的前提下将 AlN 反应完全。

为了消除铝灰中 AlN 对 Al 单质测定的影响, 有实验室在测量前会先将铝灰在热水中煮 2 h, 但研究表明, 该方法不能完全除去铝灰中的 AlN。Fukumoto 等<sup>[17]</sup>研究表明, 铝灰中 AlN 的水解过程存在 2 个行为: ① 当温度小于 78 °C 时, AlN 水解生成  $Al(OH)_3$  并释放出  $NH_3$ ; ② 当温度大于 78 °C 时, AlN 水解生成无定型 AlOOH 并释放出  $NH_3$ , 无定型 AlOOH 可进一步水解转化为  $Al(OH)_3$ , 反应体系中 HCl 和 NaOH 都会促进铝灰中 AlN 的水解。姜澜等<sup>[18]</sup>研究表明, 在相同温度下, 随着水解时间的延长, 溶液 pH 值逐渐升高, 直到达到平衡; 水解 8 h 以内, 温度越高, 溶液 pH 越大; 温度越高、反应时间越长, 铝灰中 AlN 的反应越充分; 在 100 °C 下水解 24 h 后, AlN 几乎完全转变成  $Al(OH)_3$ 。刘吉<sup>[19]</sup>研究表明, AlN 在水中的反应并不是很剧烈, 常温下反应很慢, 随温度升高反应速率加快。在 90 °C 条件下, 铝渣灰中 AlN 在 24 h 内不能分解完全, 在 100 °C 条件下, 经过 24 h 铝渣灰中的 AlN 才能分解完全。

##### 4.4.2 基于金属活性进行的氧化还原反应

可以将铝灰试样与三价铁盐反应<sup>[20]</sup>, 并采用酸性  $KMnO_4$  对反应后的  $Fe^{2+}$  进行滴定, 通过计算消耗的

$KMnO_4$  溶剂的含量可以推算出 Al 单质的含量, 该方法的测定精度较高, 但是由于  $Al^{3+}$  活性极高, 需要严格控制次生还原反应对于  $Al^{3+}$  的消耗, 以防测试结果偏低影响 Al 含量的测定精度。

##### 4.4.3 热分析法

将铝灰试样进行微米级别的研磨操作, 并将研磨后的试样置于密闭容器中, 加入  $O_2$  进行高温反应, 充分反应后, 对试样进行精确称重, 通过质量变化, 可以由氧化反应公式获取 Al 单质的含量<sup>[20]</sup>。由于铝灰中含有单质 Si, 会氧化生成  $SiO_2$ , 从而导致该方法的测定结果偏高。

##### 4.4.4 使用 $FeCl_3$ 溶液与金属 Al 发生置换反应

采用  $FeCl_3$  溶液在电磁搅拌下溶解试样, 根据金属 Al 与  $Fe^{3+}$  发生氧化还原反应将金属 Al 和  $Al_2O_3$  分离, 金属 Al 以离子形式转入溶液中<sup>[21]</sup>, 强碱分离溶液中 Fe, Mn 等干扰元素, 用过量的 EDTA 络合  $Al^{3+}$ , 调节溶液 pH 值至 4.5~5.5, 以二甲酚橙为指示剂, 用 Zn 标准溶液滴定过量的 EDTA 后, 用  $F^-$  置换出与  $Al^{3+}$  络合的 EDTA, 再用 Zn 标准溶液滴定释放出的 EDTA, 从而计算出金属 Al 的含量<sup>[22]</sup>。

#### 4.5 铝灰中 $Al_2O_3$ 含量的测定

程宏伟<sup>[23]</sup>提出了一种用滴定法测定铝灰中  $Al_2O_3$  含量的方法, 此方法直接熔融铝灰, 没有分离 Al、AlN, 在熔融过程中 Al、AlN 会与 KOH 反应生成  $Al_2O_3$ , 导致最终测得的  $Al_2O_3$  含量结果偏高。

丛琳琳等<sup>[21]</sup>利用  $Al_2O_3$  较为稳定的化学性质, 使用  $FeCl_3$  与 Al 发生置换反应, 将金属 Al 溶解, 使  $Al_2O_3$  等留在不溶残渣中, 过滤、灰化后再熔融浸取  $Al_2O_3$ , 从而达到分离金属 Al 和  $Al_2O_3$  的目的, 之后再使用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝灰中的  $Al_2O_3$ 。

韦京汝等<sup>[24]</sup>首先将铝灰加入 NaOH 溶液中, 在 70 °C 下浸取, 以除去铝灰中的单质 Al 和 AlN, 待无小气泡产生(溶解过程中体积减小可补加水)后用快速滤纸过滤、回收残渣。取残渣置于铂金坩埚中, 灰化炭化后取出冷却, 向冷却后的残渣中加入  $H_3BO_3$  与无水  $Na_2CO_3$  混合熔剂(质量比为 1:2), 并将上述混合物置于马弗炉中脱水、熔融后, 取出冷却, 向其中加稀 HCl 反复浸出, 之后用 EDTA 溶液滴定测定  $Al_2O_3$  含量。

#### 4.6 铝灰中 F 含量的测定

铝灰中 F 含量的测定分为总 F 含量的测定和水溶性 F 含量的测定。原铝生产过程产生的铝灰中总 F 含量为 2%~5%, 主要以难溶性  $CaF_2$  为主, 水溶性氟化物含量较低。

##### 4.6.1 总 F 含量的测定

吕长宽等<sup>[25]</sup>称取适量样品置于镍坩埚中, 并轻敲坩埚使样品平铺在底部。之后加入 NaOH, 轻摇坩埚使



NaOH 平铺并盖住样品。将坩埚放置在电热板上预加热,待 NaOH 全部融化后冷却,加入  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , 再将样品放入马弗炉中,升温至  $650\text{ }^\circ\text{C}$  后保温  $15\text{ min}$ ,取出,冷却至坩埚中溶液结块。用水清洗坩埚外侧和底部,将坩埚放入烧杯中,加入热水,将融块浸出。待溶液冷却至室温,用  $\text{HNO}_3(1+1)$  将坩埚洗出后,将烧杯置于电热板上煮沸  $5\text{ min}$ ,取下冷却后转入容量瓶中,定容、摇匀、静置,取上层清液用离子选择电极法测定溶液中  $\text{F}^-$  含量。测定过程中要尽量消除其他离子的干扰,避免影响测量结果。

#### 4.6.2 水溶性 F 含量的测定

检测水溶液中  $\text{F}^-$  含量的方法主要有氟离子选择电极法、氟试剂比色法、分光光度法和液相色谱法等。刘兰等<sup>[26]</sup>采用水提取-翻转振荡法浸出铝灰中的可溶性 F,然后用氟离子选择性电极法测定了浸出液中的  $\text{F}^-$  含量。朱小凡等<sup>[27]</sup>探究了在采用氟离子选择电极法测定铝灰中水溶性 F 含量的过程中, pH 及共存离子等测定条件对测量结果的影响。pH 及共存离子会导致  $\text{F}^-$  含量测试结果偏低。环己烷二胺四乙酸是一种良好的络合掩蔽剂,可以消除 pH 及共存离子对测试结果的干扰。

#### 4.7 铝灰中其他元素含量的测定

铝灰中其他元素含量的测定,可按照张晨<sup>[8]</sup>、丛琳琳等<sup>[21]</sup>的试样处理方法,先将试样融(溶)成溶液,再选择合适的标准溶液,用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定。

#### 4.8 铝灰的有害性评价

原铝灰及处理后的铝灰是否有毒有害,应按照国家相关标准鉴定后得出结论。将铝灰按照 GB 5086.1《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》浸出,然后按照 GB 5085.1《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别》、GB 5085.2《危险废物鉴别标准 急性毒性初筛》、GB 5085.3《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》、GB 5085.5《危险废物鉴别标准 反应性鉴别》、GB 5085.6《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》、GB 5085.7《危险废物鉴别标准 通则》判定原铝灰及处理后的铝灰是否有毒有害。

张悦清等<sup>[28]</sup>分析了不同生产类型企业所产生的铝灰渣的重金属和氟化物浸出毒性特征,探讨了铝产业链中典型节点铝灰渣浸出液氟化物污染特征,指出铝电解和铝加工过程所产生的铝灰渣宜作为危险废物进行监管。戴翔等<sup>[29]</sup>分析了含氟盐熔剂产生的二次铝灰的腐蚀性、反应性和浸出毒性特征,指出二次铝灰不具有腐蚀性,但具有反应性和浸出毒性,反应性体现在二次铝灰与水反应可释放出氨气,浸出毒性主要体现在浸出液中氟化物超标,部分样品重金属超标。焦志伟等<sup>[30]</sup>系统研究了某铝冶炼企业所产生的铝灰的浸出毒性和反应活性,指

出铝灰的危险固废属性取决于生产工艺、原辅材料及处理工艺,应按要求针对性地开展危险废物鉴别。

## 5 X 射线衍射法

由于不同来源的铝灰成分和含量差别很大,最好先采用 X 射线衍射法<sup>[2-6, 13]</sup>对样品有一个定性的分析,了解样品物相,确定化学分析前样品制备方法等。X 射线衍射法还可以进行物相定量分析,给出铝灰中各物相的含量。目前,物相定量的方法有多种,能够同时给出所有物相含量的方法有绝热法和 Rietveld 全谱拟合法。

### 5.1 绝热法

绝热法的基本原理为:待测试样中含  $N$  个已鉴定相,没有非晶物质或未鉴定相(或即使有,但含量少到可以忽略),每相的  $K$  值已知或可求取。该方法可同时测定待测试样中所有相的含量。

绝热法物相定量公式如下:

$$W_i = \frac{I_i}{K_j^i \sum_{i=1}^n \left( \frac{I_i}{K_j^i} \right)} \quad (1)$$

式中,  $W_i$  为样品中  $I$  相的含量;  $I_i$ ——为  $I$  相最强衍射峰的强度;  $K_j^i$ ——为参比物质  $J$  与  $I$  相按 1:1 质量比混合后最强衍射峰的强度比。

需要注意的是:对于  $K$  值法,试样中物相的  $K$  值无法直接测得,只能选择 PDF 卡片给出的  $K$  值。每个物相都有多张 PDF 卡片,且  $K$  值相差很大。以石英为例,共有 PDF 卡片 193 张,其中有  $K$  值的 170 张,大部分  $K$  值范围在 2~6; 4 张的  $K$  值小于 1,为 0.83 左右;有 15 张的  $K$  值范围在 18~20。选择不同的 PDF 卡片,定量结果会差几倍到十几倍。

### 5.2 Rietveld 全谱拟合定量法

Rietveld 全谱拟合定量法的原理为:通过对数字化的粉末衍射谱图的每个  $2\theta$  步长的实测强度,和计算强度之间的加权平方差的总和,进行最小化来实现。因此,修正计算是以每个步长点为基础,而不是以每个衍射峰为基础。一个给定步长的计算强度( $Y_{ic}$ )是通过综合本底值及所有邻近的物相( $p$ )的布拉格反射( $k$ )确定的。并表示如下:

$$Y_{ic} = \sum_p S_p \sum_k p_k L_k |F_k|^2 G(\Delta Q_{ik}) P_k + Y_{ib}(c) \quad (2)$$

式中,  $S_p$  代表比例系数;  $L_k$  表示第  $k$  个布拉格反射的洛伦兹因子及极化因子;  $F_k$  代表第  $k$  个布拉格反射的结构因子;  $p_k$  表示第  $k$  个布拉格反射的多重化因子;  $P_k$  则代表第  $k$  个布拉格反射的择优方向函数;  $Q_{ik}$  表示第  $k$  个布拉格反射的布拉格角;  $G(\Delta Q_{ik})$  表示反射剖面函数;  $Y_{ib}(c)$  是修正本底值<sup>[31]</sup>。

用 Rietveld 法进行定量分析时,首先要了解样品中

各物相的晶体结构,输入数据包括空间群、原子坐标、占位因子等晶胞参数。每个物相的比例因子和峰形参数根据背景和晶胞参数变化,混合物中各相的质量分数( $m_i$ )根据修正计算获得的比例因子计算而得,即:

$$m_i = S_i \rho_i V_i^2 / \sum_i S_i \rho_i V_i^2 \quad (3)$$

式中,  $S_i$ 、 $\rho_i$ 、 $V_i$  分别代表第  $i$  相的比例因子、密度和晶胞体积。

由以上可以看出, X 射线 Rietveld 全谱拟合定量分析方法较之于传统的定量方法,有以下优点:使用了全谱,可以减少消光、择优取向、样品状态和制样等因素对结果的影响;可以有效地处理衍射峰的重叠问题;有在全谱范围内拟合背景的能力,可使强度数据更准确。Goff (Goodness of Fitting) 可作为拟合质量的判断,其理想值为 1, 当为 1.3 或更小时,则拟合结果令人满意<sup>[32]</sup>。可以在没有任何化学结果的条件下,根据物相的晶体参数,用 Rietveld 全谱拟合的方法得到物相的定量结果。

本工作选取 1 个原铝灰和 1 个处理后的铝灰进行测试,采用帕纳科公司的 Empyrean 衍射仪(Cu 靶,电压 40 kV,电流 40 mA,入射光路 BBHD 模块,PIXcel 矩阵探测器), $2\theta$  为  $5^\circ \sim 75^\circ$ ,连续扫描,每个样品共需 20 min。拟合采用 Plus option HighScore 全谱拟合定量软件。

首先对原铝灰进行了物相定性分析,发现该原铝灰中含有铝镁尖晶石、AlN、MgO、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、NaCl、KCl、Al、 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。其中  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、NaCl、KCl、Al 结晶完好,衍射峰非常尖锐;铝镁尖晶石、AlN、MgO、 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  结晶略差,衍射峰明显宽化。选择晶体学开放数据库(Crystallography Open Database),按照 Plus option HighScore 软件说明逐步进行拟合,Background 函数选择 Polynomial 方程,Profile function 函数选择 Pseudo-Voigt 方程。最终得到的衍射图谱如图 1 所示,物相定量结果见表 2。

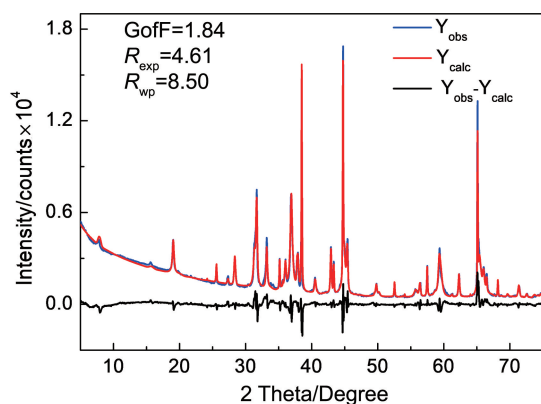


图 1 原铝灰 X 射线衍射-Rietveld 精修图谱

Fig. 1 XRD-Rietveld refinement spectra of primary aluminum dross

由于铝灰物相组成复杂,结晶状态差别较大,虽经多次反复精修, Goff=1.84, 无法降得更低。由于 X 射线衍射法(XRD)检出限较高,因此低含量的物质无法检测。

表 2 原铝灰的物相定量结果

Table 2 Phase quantitative results of primary aluminum dross (w / %)

Phase	Content
Spinel	47.2
Al	14.3
AlN	13
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	8
NaCl	7.4
MgO	5.5
$\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	2.5
KCl	1.7
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.3

采用 YS/T 1179—2017《铝渣化学分析方法》中第 1 部分: 氟含量的测定 离子选择电极法和第 4 部分: 硅、镁、钙含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法, 分别测试原铝灰中的 F, Si, Mg 和 Ca 的含量, 测试结果如表 3 所示。其中, 标准方法测出 Mg 含量为 10.87%, 换算成 MgO 含量为 18.03%; Rietveld 全谱拟合法测出铝镁尖晶石含量为 47.2%, 氧化镁相含量为 5.5%, 全部换算成 MgO 含量为 18.86%, 以上 2 种方法得出的测试结果较为接近。因 F, Si, Ca 的含量较低, 在物相中未发现其存在状态。

表 3 采用 Rietveld 全谱拟合法(法 R)和标准方法(法 S)测定的原铝灰的化学成分及其含量

Table 3 Chemical composition and content of primary aluminum dross determined by Rietveld full spectrum fitting method (method R) and standard method (method S) (w / %)

Composition	Method R	Method S
MgO	18.86	18.03
Si	—	0.18
F	—	0.22
Ca	—	0.14

对处理后的铝灰也进行了物相定性分析,发现该样品含有铝镁尖晶石、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、石英、NaCl、 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、锐钛矿、金红石。其中  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、石英、NaCl、锐钛矿和金红石结晶完好,衍射峰非常尖锐;铝镁尖晶石和  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  结晶略差,衍射峰明显宽化。最终得到的衍射图谱如图 2 所示,物相定量结果见表 4。

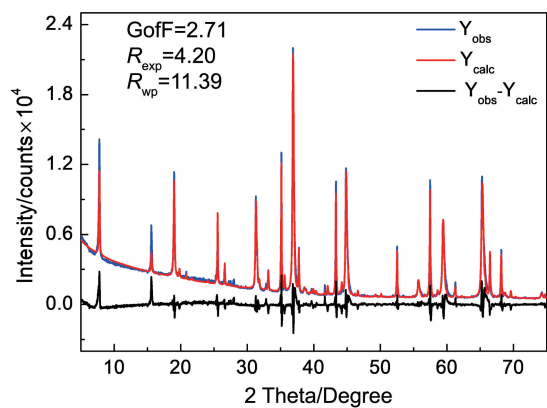


图2 处理后铝灰 X 射线衍射-Rietveld 精修图谱

Fig. 2 XRD-Rietveld refinement spectra of treated aluminum dross

表 4 处理后铝灰的物相定量结果

Table 4 Quantitative results of phase of treated aluminum dross ( w / % )

Phase	Content
Spinel	65. 5
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24. 3
$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8. 1
Quartz	1
NaCl	0. 8
Anatase	0. 2
Rutile	0. 1

由于铝灰物相组成复杂，结晶状态差别较大，虽经多次反复精修，GofF=2. 71，无法降得更低。

采用 YS/T 1179—2017《铝渣化学分析方法》中第 1 部分：氟含量的测定 离子选择电极法和第 4 部分：硅、镁、钙含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法，分别测试原铝灰中的 F，Si，Mg 和 Ca 的含量，测试结果如表 5 所示。其中，标准方法测出 Mg 含量为 10. 94%，换算成 MgO 含量为 18. 14%，Rietveld 全谱拟合法测出铝镁

表 5 采用 Rietveld 全谱拟合法(法 R)和标准方法(法 S)测定的处理后铝灰的化学成分及其含量

Table 5 Chemical composition of treated aluminum dross determined by Rietveld full spectrum fitting method (method R) and standard method (method S) ( w / % )

Composition	Method R	Method S
MgO	18. 54	18. 14
SiO <sub>2</sub>	1. 0	0. 92
F	—	0. 14
Ca	—	0. 11

尖晶石含量为 65. 5%，换算成 MgO 含量为 18. 54%；标准方法测出 Si 含量为 0. 43%，换算成 SiO<sub>2</sub> 含量为 0. 92%，Rietveld 全谱拟合法测出石英含量为 1. 0%，以上两种方法测出的 Mg 和 Si 的含量较为一致。因 F 和 Ca 的含量较低，在物相中未发现其存在状态。

6 结 语

关于铝灰的分析方法，目前虽有 3 个已起草的行业标准，但个别标准的严谨性值得商榷。针对组成复杂多变的铝灰，采用 X 射线荧光半定量分析显然是不合适的；采用湿法化学的方法测试，需要考虑很多制样因素和干扰因素，才能得到一个较准确的结果；采用 X 射线衍射法虽然对于微量、痕量的元素无法测试，但 Rietveld 全谱拟合法可以快速地给出全部物相的定量分析结果，同时测试全部物相的含量，该方法为铝灰的分析检测提供了一种新的思路。

参考文献 References

[1] 康天宇. 铝灰处理与循环利用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.  
KANG T Y. Study on Treatment and Recycling of Aluminum Dross [D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.

[2] 张庆建, 丁仕兵, 冯丽丽, 等. 分析测试学报[J], 2012, 31 (Z1): 219-221.  
ZHANG Q J, DING S B, FENG L L, *et al.* Journal of Instrumental Analysis[J], 2012, 31(Z1): 219-221.

[3] 杨航, 申士富, 刘海营, 等. 有色金属工程[J], 2019, 9(10): 117-124.  
YANG H, SHEN S F, LIU H Y, *et al.* Nonferrous Metals Engineering[J], 2019, 9(10): 117-124.

[4] GALINDO R, PADILLA I, RODRÍGUEZ O, *et al.* Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering[J], 2015, 3 (2): 55-64.

[5] LI Q, YANG Q, ZHANG G, *et al.* Hydrometallurgy[J], 2018, 182: 121-127.

[6] BEHESHTI R, MOOSBERG-BUSTNES J, AKHTAR S, *et al.* JOM: the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society[J], 2014, 66(11): 2243-2252.

[7] 吕景华, 刘静, 闫琳. 内蒙古农业大学学报(自然科学版)[J], 2004, 25(1): 25-30.  
LV J H, LIU J, YAN L. Journal of Inner Mongolia Agricultural University(Natural Science Edition)[J], 2004, 25(1): 25-30.

[8] 张晨. 中国无机分析化学[J], 2020, 10(5): 24-27.  
ZHANG C. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry[J], 2020, 10(5): 24-27.

[9] LUCHEVA B, TSONEV T, PETKOV R. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy[J], 2005, 40(4): 335-338.

[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 钢铁氮含量的测定

- 惰性气体熔融热导法(常规方法): GB/T20124—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Steel and Iron-Determination of Nitrogen Content-Thermal Conductimetric Method after Fusion in a Current of Inert Gas(Roution Method): GB/T20124—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [11] 中华人民共和国工业和信息化部. 钢铁及合金氮含量的测定 惰性气体熔融热导法: YB/T4306—2012[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Steel, Iron and Alloy-Determination of Nitrogen Content-Thermal Conductimetric Method after Fusion in a Current of Inert Gas: YB/T4306—2012[S]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- [12] 丛琳琳, 王凡, 金英, 等. 化学分析计量[J], 2020, 29(S1): 63-66.
- CONG L L, WANG F, JIN Y, *et al.* Chemical Analysis and Meterage[J], 2020, 29(S1): 63-66.
- [13] INGASON H T, SIGFUSSON T. JOM: the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society[J], 2014, 66(11): 2235-2242.
- [14] LI P, GUO M, ZHANG M. Mineral Processing & Extractive Metallurgy[J], 2012, 121(3): 140-146.
- [15] 王皖红, 王锴, 李晓怡. 资源环境与工程[J], 2009, 23(3): 333-334.
- WANG W H, WANG D, LI X Y. Resources Environment & Engineering[J], 2009, 23(3): 333-334.
- [16] 王剑云, 王雪红, 张光爽. 浙江冶金[J], 2012(2): 22-24.
- WANG J Y, WANG X H, ZHANG G S. Journal of Zhejiang Metallurgy[J], 2012(2): 22-24.
- [17] FUKUMOTO S, HOOKABE T, TSUBAKINO H. Journal of Materials Science[J], 2000, 35(11): 2743-2748.
- [18] 姜澜, 邱明放, 丁友东, 等. 中国有色金属学报[J], 2012, 22(12): 3555-3561.
- JIANG L, QIU M F, DING Y D, *et al.* The Chinese Journal of Non-ferrous Metals[J], 2012, 22(12): 3555-3561.
- [19] 刘吉. 铝灰渣性质及其中的 AlN 在焙烧和水解过程中的行为研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- LIU J. Study on the Properties of Aluminum Dross and the Behavior of AlN in it During Roasting and Hydrolysis[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.
- [20] 林芳. 中国石油和化工标准与质量[J], 2014(21): 15.
- LIN F. China Petroleum and Chemical Standard and Quality[J], 2014(21): 15.
- [21] 丛琳琳, 王凡, 田小亭, 等. 冶金分析[J], 2018, 38(11): 43-47.
- CONG L L, WANG F, TIAN X T, *et al.* Metallurgical Analysis[J], 2018, 38(11): 43-47.
- [22] 杨忠梅, 李静. 冶金分析[J], 2020, 40(9): 87-91.
- YANG Z M, LI J. Metallurgical Analysis[J], 2020, 40(9): 87-91.
- [23] 程宏伟. 新疆有色金属[J], 2014, 37(S2): 135-136.
- CHENG H W. Xinjiang Non-Ferrous Metals[J], 2014, 37(S2): 135-136.
- [24] 韦京汝, 卢燕平. 科学与财富[J], 2015(9): 619-620.
- WEI J R, LU Y P. Science and Wealth[J], 2015(9): 619-620.
- [25] 吕长宽, 秦群, 施意华, 等. 矿产与地质[J], 2020, 34(3): 638-643.
- LV C K, QIN Q, SHI Y H, *et al.* Mineral Resources and Geology[J], 2020, 34(3): 638-643.
- [26] 刘兰, 余志峰, 拉毛吉, 等. 中国标准化[J], 2018(19): 170-173.
- LIU L, YU Z F, LA M J, *et al.* China Standardization[J], 2018(19): 170-173.
- [27] 朱小凡, 欧玉静, 朱江凯, 等. 甘肃科技[J], 2019, 35(20): 14-18.
- ZHU X F, OU Y J, ZHU J K, *et al.* Gansu Science and Technology[J], 2019, 35(20): 14-18.
- [28] 张悦清, 何欣凌, 豆叶枝, 等. 铝工业链中铝灰渣固体废物浸出毒性特征与管理要求[C]//中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷). 北京: 中国科学技术出版社, 2020: 1164-1169.
- ZHANG Y Q, HE X L, DOU Y Z, *et al.* Leaching Toxicity Characteristics and Management Requirements of Aluminum Dross Slag Solid Waste in Aluminum Industry Chain[C]//Proceedings of Annual Conference of Chinese Society for Environmental Science (Vol.2). Beijing: China Science and Technology Press, 2020: 1164-1169.
- [29] 戴翔, 焦少俊, 郑洋, 等. 无机盐工业[J], 2018, 50(11): 42-44.
- DAI X, JIAO S J, ZHENG Y, *et al.* Inorganic Chemicals Industry[J], 2018, 50(11): 42-44.
- [30] 焦志伟, 刘伟, 张涛, 等. 现代交通与冶金材料[J], 2019, 47(4): 19-21.
- JIAO Z W, LIU W, ZHANG T, *et al.* Modern Transportation and Metallurgical Materials[J], 2019, 47(4): 19-21.
- [31] BISH D L, POST J E. 国外矿床地质[J], 1995(2): 31-41.
- BISH D L, POST J E. Mineral Geology Abroad[J], 1995(2): 31-41.
- [32] 马礼敦. 近代X射线多晶体衍射: 实验技术与数据分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- MA L D. Recent X-ray Polycrystalline Diffraction: Experimental Techniques and Data Analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.