



二次铝灰硫酸铵焙烧提铝过程机理

雷炳宏^{1,2,4}, 刘宏辉^{1,2}, 张红玲^{1,2,3}, 张 笛^{1,2}, 董玉明^{1,2}, 姜太平⁴, 徐红彬^{1,2,3}

- (1. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190;
2. 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190;
3. 中国科学院大学, 北京 100049;
4. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要: 二次铝灰是电解铝工业产生的一种含铝危险废弃物, 由于成分复杂, 其中的铝资源尚未得到有效利用。通过二次铝灰与硫酸铵混合焙烧形成易浸取的硫酸铝铵, 可实现二次铝灰中铝资源的高效回收。本文采用热重-红外联用仪、XRD、SEM和HSC等研究了二次铝灰与硫酸铵焙烧提铝过程机理。结果表明: 二次铝灰中主要含铝物相为 Al_2O_3 、 AlN 、 Na_3AlF_6 、 Al 和 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, 二次铝灰与硫酸铵混合物料的热分解过程可分为六个阶段。在30~215℃阶段, 主要为物理水挥发; 在215~300℃阶段, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解为 NH_4HSO_4 并产生 NH_3 ; 在300~337℃阶段, NH_4HSO_4 开始分解为 SO_2 、 NH_3 、 H_2O ; 在337~437℃阶段, Al_2O_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 反应生成 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 并产生 NH_3 、 H_2O , 含量相对较少的含铝物相(Al 、 AlN 和 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$)及氟化物(Na_3AlF_6 、 CaF_2)逐渐与硫酸铵反应生成相应的硫酸盐; 在437~556℃阶段, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 分解生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 SO_2 、 NH_3 、 H_2O ; 在556~900℃阶段, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解生成 Al_2O_3 和 SO_2 。因此, 二次铝灰硫酸铵焙烧提铝优化温度区间为300~500℃。

关键词: 二次铝灰; 铝资源; 硫酸铵焙烧; 过程机理

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1418-12

中图分类号: TF11.31

文献标志码: A

引文格式: 雷炳宏, 刘宏辉, 张红玲, 等. 二次铝灰硫酸铵焙烧提铝过程机理[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1418-1429. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40135

LEI Bing-hong, LIU Hong-hui, ZHANG Hong-ling, et al. Process mechanism of aluminum extraction from secondary aluminum dross by roasting with ammonium sulfate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1418-1429. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40135

金属铝产量仅次于钢铁, 其工业生产工艺主要为熔盐电解。在电解过程, 铝液容易与电解槽内的空气接触被氧化, 从而产生大量铝灰^[1], 每生产1 t 电解铝会产生15~25 kg 铝灰^[2-3]。根据来源不同, 铝灰可分为一次铝灰和二次铝灰。一次铝灰主要是由不添加盐溶剂的电解铝工艺衍生而来, 主要成分是金属铝和氧化铝; 二次铝灰为一次铝灰回收金属

铝后得到的残渣, 主要成分除金属铝和氧化铝外, 还含有氯化钠、氮化铝及氟化物^[4]。全世界每年产生近400万t一次铝灰和100万t二次铝灰, 其中约95%的二次铝灰被直接填埋或露天堆放^[5]。由于二次铝灰盐含量高且含一定量的氟化物和氮化铝, 现有处置方法容易对地下水、土壤和大气造成严重污染^[6]。因此, 二次铝灰的无害化处理与资源化利

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1901906)

收稿日期: 2021-04-08; 修订日期: 2021-09-29

通信作者: 刘宏辉, 副研究员, 博士; 电话: 13051611096; E-mail: hhliu2017@sina.com

用, 对我国铝工业的可持续发展具有重要意义。

目前, 二次铝灰的无害化处理与资源化利用方法已有较多报道。例如, 利用二次铝灰合成阳极保护环^[7]、炼钢脱硫剂^[8]及耐火、保温、筑路等基础材料^[9-10], 上述方法具有成本低、操作简单、流程短等优势, 但对二次铝灰的消纳量有限, 且产品附加值较低, 这些基础材料的性能与商业化产品相比差距大^[11-12]; 酸浸法^[13-15]和碱浸法^[16-19]能够回收二次铝灰中的金属铝, 并将二次铝灰中的铝转化为铝产品, 实现铝的高值利用, 但这两种方法存在酸碱介质消耗量较大、工艺复杂或介质难以回收利用等问题, 且酸浸工艺过程易造成二次污染。

针对二次铝灰大宗消纳与资源化利用存在的技术难题, 中科院过程工程研究所提出二次铝灰硫酸铵焙烧-浸出提铝新工艺^[20]。该工艺以硫酸铵为分解剂, 通过焙烧将二次铝灰中的铝转化为硫酸盐, 再通过水浸实现铝的高效提取^[21-22]。浸出液经沉淀回收铝后, 通过混凝沉淀或吸附法除氟, 避免对环境造成二次污染。然而, 目前仅报道了硫酸铵焙烧及浸出条件对铝回收率的影响规律, 未对焙烧过程中硫酸铵与二次铝灰的反应过程进行分析。因此, 为实现二次铝灰中铝资源的高效回收, 有必要深入研究二次铝灰硫酸铵焙烧-浸出提铝工艺过程。

本文采用热重-红外联用仪、XRD、XRF、SEM、HSC 等对二次铝灰硫酸铵焙烧-浸出提铝过程中出现的反应产物进行分析, 明确了不同焙烧温度区间反应产物的化学成分, 解析了二次铝灰硫酸铵焙烧-浸出提铝工艺设计及过程优化提供理论依据。

1 实验

1.1 实验材料与试剂

实验所用二次铝灰由河南某电解铝厂提供, 表 1 所示为二次铝灰的化学组成, 主要为 O、Al、Na、Cl、Si、Mg、F、Ca 等元素, 粒度在 0.9~500 μm 之间, d_{50} 为 31.77 μm , d_{90} 为 130.29 μm 。图 1 所示为二次铝灰的 XRD 谱, 由图 1 可知, 二次铝灰的主要物相为 Al_2O_3 、 NaCl 、 AlN , 同时含有 Na_3AlF_6 、

表 1 二次铝灰的化学组成

Table 1 Chemical composition of secondary aluminum dross (mass fraction, %)

O	Al	Na	Cl	Si
42.539	39.407	4.597	4.208	2.424
Mg	F	Ca	Other	
1.635	1.527	0.611	3.052	

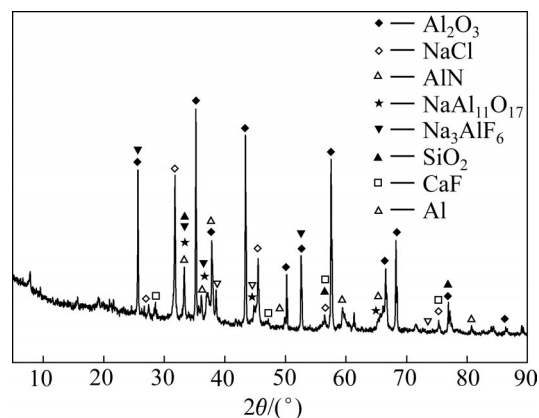


图 1 二次铝灰的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of secondary aluminum dross

SiO_2 、 CaF_2 、 Al 和 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 等。

实验所用试剂为分析纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验装置与分析仪器

本研究所用实验装置与分析仪器有: SX-G08163 节能箱式电阻炉(天津中环电炉股份有限公司), X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪和 Axios max X 射线荧光光谱仪(荷兰 PANalytical B.V. 公司), JSM-7001F 热场发射扫描电子显微镜(日本电子株式会社), INCA X-MAX 能谱分析仪(英国牛津仪器公司), STA449C 综合热分析仪(德国耐驰公司)。

1.3 实验方法

分别称取 10 g 二次铝灰和 40 g 硫酸铵, 将二者混合均匀后置于陶瓷坩埚中, 然后在箱式电阻炉中进行低温焙烧, 焙烧完成后, 关闭电源, 将焙烧熟料随炉冷却至室温, 最后破碎研磨, 得到焙烧熟料样品。

采用 Axios max 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析铝灰中所含元素。采用 X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪(XRD)对不同温度下焙烧样品及二次铝灰的物

相进行检测, 主要参数为: Cu K α 靶, 管电流 30 mA, 管电压 40 kV, 扫描范围 2θ 为 $5^\circ\sim 90^\circ$ 。采用 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)及 INCA X-MAX 型能谱分析仪(EDS)分析焙烧熟料的微观形貌及微区元素组成。

按硫酸铵/二次铝灰质量比为 1:1 进行混合, 然后采用 STA449C 综合热分析仪对样品进行热效应及气体产物分析。样品用量约 10 mg, $30\sim 900^\circ\text{C}$, 空气气氛(100 mL/min), 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTG 分析

图2所示为二次铝灰与硫酸铵混合物料的TG-DTG曲线。由图2可知, 在 $30\sim 900^\circ\text{C}$ 区间内, 二次铝灰与硫酸铵混合后样品的质量损失共分为六个阶段: 第一阶段 $30\sim 215^\circ\text{C}$, 质量损失仅为 1.36%, 且质量损失速率最大值对应温度为 191°C , 此阶段质量损失可能是物理水挥发导致; 第二阶段 $215\sim 300^\circ\text{C}$, 质量损失约为 11.58%, 且质量损失速率最大值对应温度为 283°C , 此阶段质量损失主要是硫酸铵分解生成 NH_4HSO_4 与 NH_3 导致^[23]; 第三阶段 $300\sim 337^\circ\text{C}$, 此阶段质量损失约为 3.42%, 质量损失速率最大值对应温度为 331°C , 可能是 NH_4HSO_4 进一步发生分解导致^[23-24], 但分解较少; 第四阶段 $337\sim 437^\circ\text{C}$, 质量损失最大, 约为 20.87%, 质量损失速率最大值对应温度为 383°C , 此阶段发生的反应较多, 包括硫酸铵或其分解产物与二次铝灰中

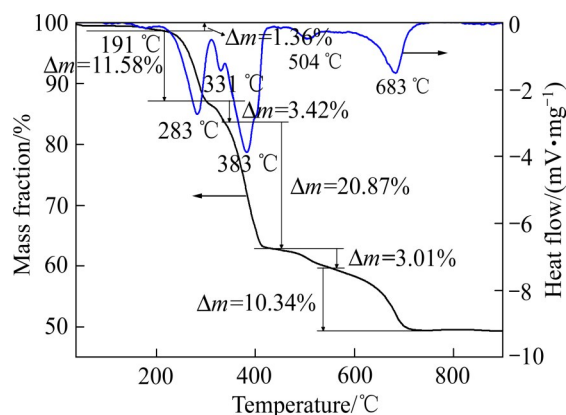


图2 二次铝灰与硫酸铵混合物料的TG-DTG曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of secondary aluminum dross and ammonium sulfate mixture

Al_2O_3 、 AlN 、 Al 、 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 及少量氟化物发生反应生成 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CaSO_4 、 NH_3 与 HF ^[25-26], 过量的硫酸铵继续分解, 导致质量急剧变化; 第五阶段 $437\sim 556^\circ\text{C}$, 质量损失约为 3.01%, 质量损失速率最大值对应温度为 504°C , 可能为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 分解生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NH_3 、 SO_2 与 O_2 所致^[27]; 第六阶段 $556\sim 900^\circ\text{C}$, 质量损失约为 10.34%, 且质量损失速率最大值对应温度为 683°C , 原因是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 发生分解导致质量减小^[28]。

2.2 焙烧过程气体产物分析

为进一步确认二次铝灰与硫酸铵焙烧反应过程和机理, 本文采用热重-红外联用仪对二次铝灰硫酸铵焙烧过程逸出的气体进行分析。图3所示为美国国家标准技术研究所(National institute of Standards and Technology, NIST)数据库中已知标准物质的红外谱图。由图3可知, NH_3 的特征吸收峰集中分布在 1000 cm^{-1} 附近; 水蒸汽的特征吸收峰较宽泛, 主要分布在 1600 cm^{-1} 和 3700 cm^{-1} 附近; SO_2 特征吸收峰主要分布在 1167 cm^{-1} 和 1363 cm^{-1} 附近; NO 特征吸收峰主要分布在 1640 cm^{-1} 和 1833 cm^{-1} 附近。

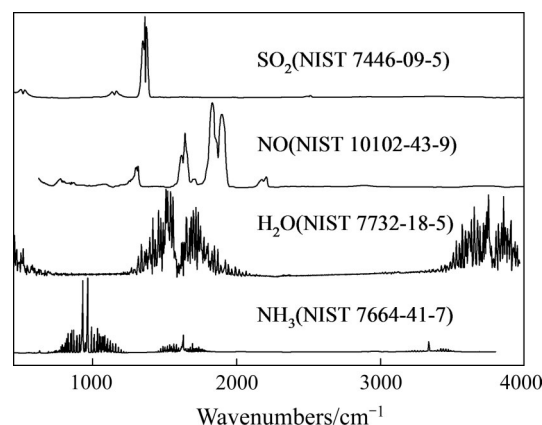


图3 NIST 谱库气态 NH_3 、 H_2O 、 SO_2 、 NO 标准红外谱图

Fig. 3 Standard infrared spectra of NH_3 , H_2O , SO_2 , NO in NIST spectral library gaseous

与现有的矿物-硫酸铵体系(蛋白土、红土镍矿等)对比^[29-30], 二次铝灰由于含有氮化铝、氟化物及金属盐, 焙烧过程的气体产物较为复杂, 除氨气、二氧化硫外, 还有极微量的氢气、氟化氢等产

生。图4所示为不同焙烧温度下逸出气体的红外光谱图, 与图3对比可知, 当焙烧温度为250℃时, 出现 NH_3 的特征吸收峰, 表明硫酸铵开始发生分解, 同时释放出氨气; 当焙烧温度升高至450℃, NH_3 的特征吸收峰消失, 表明硫酸铵与二次铝灰已反应完全, 且未参与反应的硫酸铵也已全部分解^[29-30]。值得注意的是, 在整个焙烧过程中, 一直存在水蒸汽的特征吸收峰(1600 cm^{-1} 和3700 cm^{-1} 附近), 表明二次铝灰与硫酸铵混合物料在焙烧过程

持续有水生成, 其原因可能是: 1) 二次铝灰表面吸附水及结晶水蒸发, 但结晶水蒸发较慢; 2) 硫酸铵热分解产生的硫酸氢铵继续分解产生水蒸汽^[23-24]; 3) 硫酸铵、硫酸氢铵与二次铝灰反应生成水^[27]; 4) 升温过程硫酸铝铵分解产生水蒸汽。然而, 在红外光谱图中未发现 SO_2 及 NO 的特征吸收峰, 其原因可能是 SO_2 及 NO 的特征吸收峰均在1100~2000 cm^{-1} 之间, 与水蒸汽的峰位接近, 被水蒸汽的吸收峰掩盖。另外, 也可能是因为反应过程中产生的 SO_2 及 NO 气体极其微量, 未被仪器检测到^[29]。 HF 的特征吸收峰在3800 cm^{-1} 及4000 cm^{-1} 附近^[31-32], 由于水蒸汽在3400~4000 cm^{-1} 也有较强的红外吸收峰, 而且二次铝灰只含有微量氟化物, 因此, 未发现 HF 的特征吸收峰。反应过程中还会有氢气、氯化氢产生, 但氢气在焙烧过程极易发生反应直接生成水, 氯化氢与氨气易发生反应生成氯化铵固体, 因此, 未检测到这两种气体。

2.3 焙烧过程固体产物分析

二次铝灰-硫酸铵体系因其含铝物相种类较多, 除 Al_2O_3 外还含有 Al 、 AlN 、 Na_3AlF_6 和 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 等物相, 焙烧过程中的固体产物相比于现有的矿物-硫酸铵体系(蛋白土、红土镍矿等)更为复杂, 本文通过XRD及SEM对固体产物进行了详细分析。图5所示为不同焙烧温度下所得焙烧熟料的XRD谱。由图5(a)可知, 焙烧温度为200~300℃时, 主要物相为硫酸铵和氧化铝, 说明在此温度范围内硫酸铵未发生分解或分解缓慢, 且未与二次铝灰发生明显反应^[33-34]; 当焙烧温度为350℃时, 开始出现硫酸铝铵和硫酸氢铵的特征衍射峰, 且硫酸铵的衍射峰强度迅速降低, 表明在此温度下硫酸铵与二次铝灰发生反应^[35], 同时硫酸铵开始大量分解生成硫酸氢铵^[36]; 当焙烧温度升高至400℃时, 硫酸铵的特征衍射峰消失, 硫酸氢铵和硫酸铝铵的衍射峰增强, 说明硫酸铵与二次铝灰已充分反应, 且硫酸铵分解完全。由图5(b)可知, 当焙烧温度升高至450~500℃时, 硫酸氢铵和氧化铝的衍射峰完全消失, 硫酸铝铵的衍射峰增强, 且只有硫酸铝铵的衍射峰, 说明在此温度范围内, 硫酸氢铵与氧化铝反应完全, 或硫酸氢铵分解完全^[25]; 当焙烧温度升高至

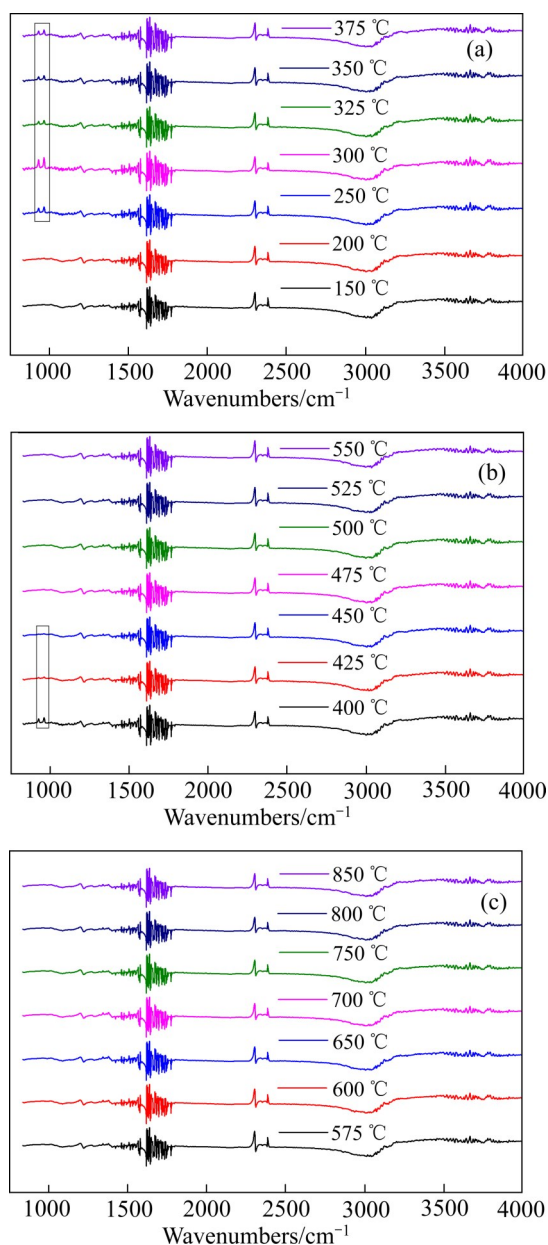


图4 不同焙烧温度下逸出气体的红外谱图

Fig. 4 Infrared spectra of gases evolved at different roasting temperatures: (a) 150–375℃; (b) 400–550℃; (c) 575–850℃

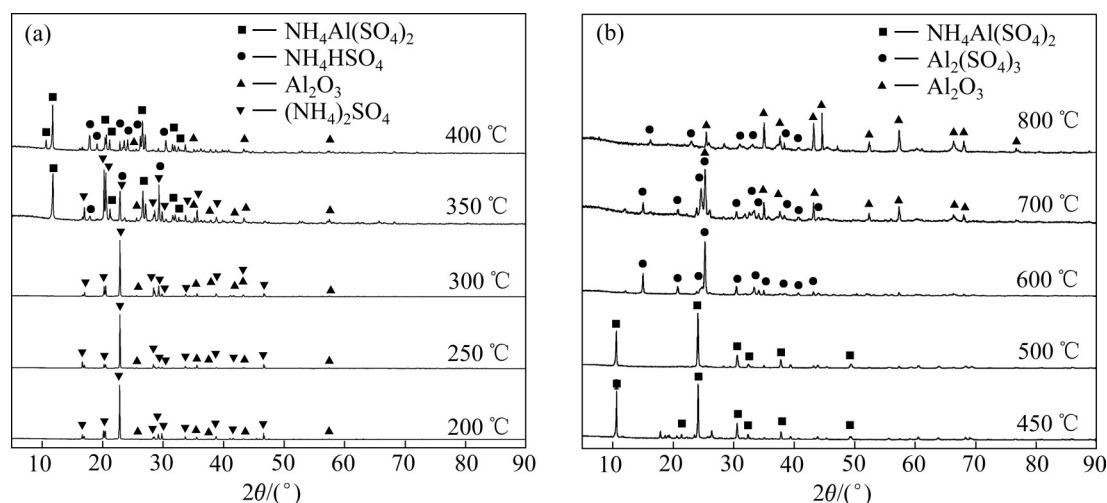


图5 不同焙烧温度下所得焙烧熟料的XRD谱

Fig. 5 XRD patterns of roasted clinker obtained at different roasting temperatures: (a) 200–400 °C; (b) 450–800 °C

600 °C时, 硫酸铝铵的衍射峰消失, 开始出现硫酸铝的衍射峰, 说明硫酸铝铵受热发生分解反应; 继续升高温度至 700 °C, 出现氧化铝的衍射峰, 硫酸铝的衍射峰强度降低, 表明硫酸铝开始分解^[29]; 当温度达到 800 °C时, 硫酸铝的衍射峰明显减弱, 氧化铝的衍射峰增强, 说明硫酸铝逐渐分解完全。在焙烧过程中未检测到 Al、AlN、Na₃AlF₆ 和 NaAl₁₁O₁₇ 等物相。分析其原因可知, 一方面, 硫酸铵熔点较低, 在 200–450 °C时, 反应体系中形成大量液相^[37], 覆盖在金属铝及其他含铝矿物的表面; 另一方面, 金属铝与其他含铝矿物的反应活性较强, 在低温下即可与硫酸铵发生反应。此外, 红外光谱显示在焙烧过程中有水持续生成, 而 Al、AlN 与水反应且温度较高有利于该反应进行^[38]。

图 6 所示为不同焙烧温度(250、350、400、450、500、600、700、800 °C)下所得固体产物的 SEM 像。由图 6 可知, 随焙烧温度的升高, 固体产物出现烧结现象, 但整体形貌变化不大。然而, 当焙烧温度为 600 °C时, 烧结聚集的大颗粒分裂为小颗粒。为查明焙烧产物形貌变化原因, 本文采用 EDS 对固体产物的微区元素组成进行分析, 测试点位置如图 6 所示, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 焙烧温度为 350 °C时, 检测存在 N、O、Na、Mg、Al、S 等成分, 进一步验证 350 °C时硫酸铵与二次铝灰发生反应, 生成熔点较低的硫酸铵盐, 另外,

由图 7(b)还可以看出, 350 °C焙烧所得产物中未检测到氯元素, 进一步表明氯元素在硫酸铵焙烧过程生成挥发性气体溢出; 当焙烧温度为 600 °C时, 主要成分为 O、Na、Mg、Al、S 等, 表明硫酸铝铵分解为硫酸铝, 导致烧结聚集的大颗粒破裂, 且氯化铝在 600 °C之前已经发生了发应; 当焙烧温度升高至 800 °C时, S 峰明显减弱, 相对含量减少, 说明硫酸铝已经发生分解。

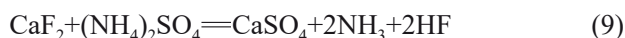
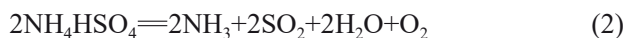
2.4 焙烧过程机理分析

基于 TG-DTG、焙烧过程气体产物及固体产物分析, 并结合相关文献报道^[24, 39–41], 二次铝灰与硫酸铵在不同焙烧温度区间发生的反应如下:

1) 200~300 °C



2) 300~450 °C



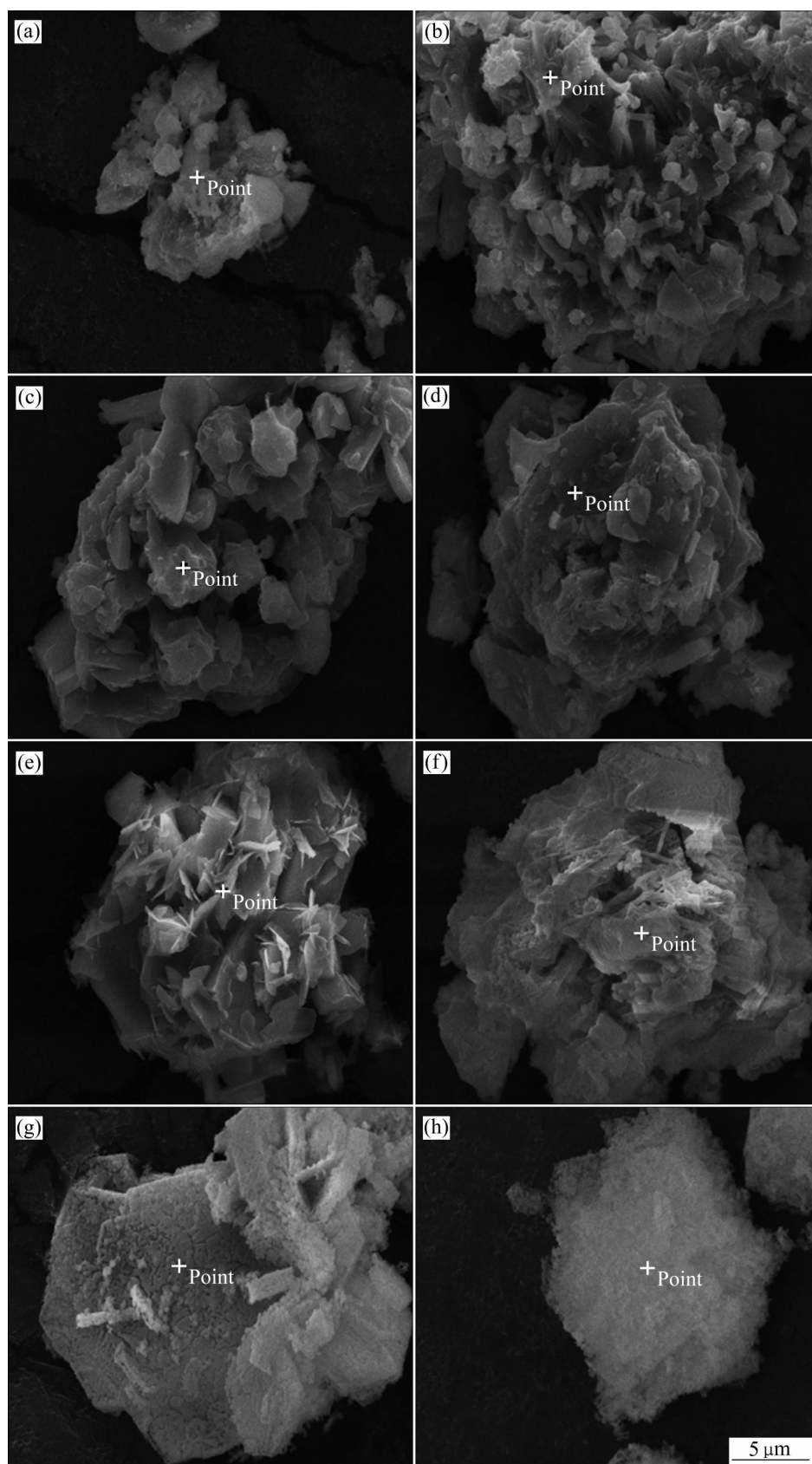


图6 不同焙烧温度下所得焙烧熟料的SEM像

Fig. 6 SEM images of roasted clinker obtained at different roasting temperatures: (a) 250 °C; (b) 350 °C; (c) 400 °C; (d) 450 °C; (e) 500 °C; (f) 600 °C; (g) 700 °C; (h) 800 °C

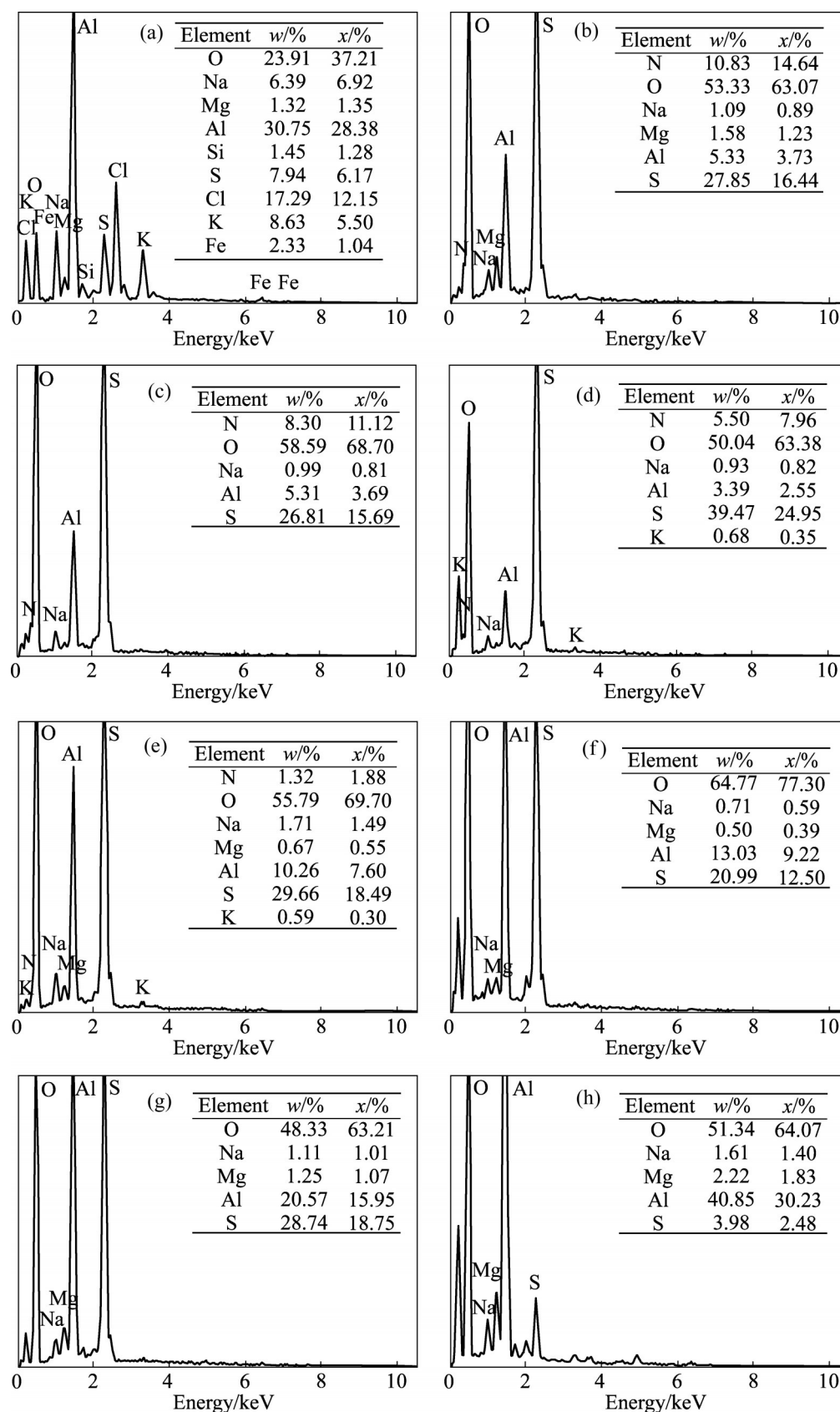
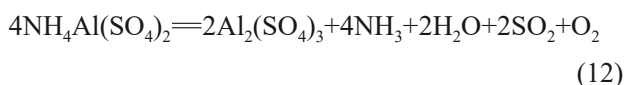


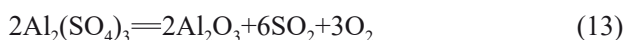
图7 不同焙烧温度下所得焙烧熟料的EDS谱

Fig. 7 EDS spectra of roasted clinker obtained at different roasting temperatures: (a) 250 °C; (b) 350 °C; (c) 400 °C; (d) 450 °C; (e) 500 °C; (f) 600 °C; (g) 700 °C; (h) 800 °C

3) 450~600 °C



4) 600~900 °C



二次铝灰与硫酸铵混合焙烧过程反应复杂, 包含二次铝灰中金属氧化物与硫酸铵的反应及过量硫酸铵受热自身分解的反应, 各反应的反应程度不同, 且在同一温度阶段会有多个反应的交叉进行。采用HSC软件对上述反应进行热力学分析, 计算结果如图8所示。由图8可知, 反应(1)的吉布斯自由能随温度的升高而缓慢减小, 在温度高于300 °C后变为负值; 由于硫酸铵的分解步骤较多且是交叉反应, 分解过程所产生的中间产物的活化作用要大于硫酸铵本身, 对硫酸铵的分解也有促进作用, 所以反应(1)容易发生, 与红外光谱及XRD分析结果一致。反应(4)、(5)、(6)、(7)、(11)的吉布斯自由能在200~900 °C之间均为负值, 说明在此温度区间内, NH_4HSO_4 与 Al_2O_3 容易发生反应, 且Al、AlN与焙烧过程生成的 H_2O 反应, 其生成产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 又与 NH_4HSO_4 反应, 进一步验证了焙烧过程固体产物的分析。反应(2)、(3)、(10)和(12)的吉布斯自由能随温度升高而逐渐减小, 其中反应(2)、(3)和(10)在温度高于400 °C时的吉布斯自由能变为负值, 说明 NH_4HSO_4 在400 °C左右发生分解, 而 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 Al_2O_3 在400 °C左右反应, 这与XRD检测结果基本一致(见图5(a)), 也证明了硫酸铵的分解产物反应活性比自身强。而反应(12)在温度高于600 °C后的吉布斯自由能才变为负值, 说明 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 在温度较低时较难分解, 与XRD检测结果一致(见图5(b))。当反应温度高于210 °C时, 反应(8)的 $\Delta G_T^\ominus < 0$, Na_3AlF_6 可分解产生 Na_2SO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 同时释放出HF; 当反应温度高于340 °C时, 反应(9)的 $\Delta G_T^\ominus < 0$, CaF_2 可分解生成 CaSO_4 , 同时释放出 NH_3 和HF。从反应(2)、(8)、(9)的热力学分析来看, 二次铝灰中氟化物的分解可能是TG-DTG曲线第三阶段产生的主要原因。反应(13)的吉布斯自由能则在温度达到800 °C时才

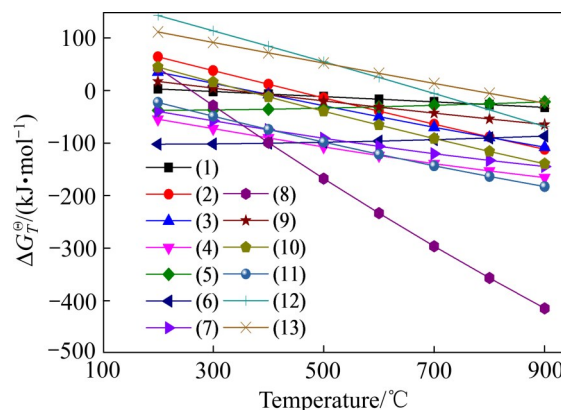


图8 反应(1)~(13)的热力学计算结果

Fig. 8 Thermodynamic calculation results of reactions (1)~(13)

变为负值, 说明 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 转变为 Al_2O_3 所需温度较高。结合XRD、SEM和热力学分析, 对比TG-DTG曲线, 最终确定其中反应(1)对应第二阶段, 反应(8)、(9)对应第三阶段, 反应(2)~(7)对应第四阶段, 反应(10)~(12)对应第五阶段, 反应(13)对应第六阶段。

3 结论

1) 焙烧温度低于300 °C时, 二次铝灰与硫酸铵未发生明显的反应; 温度升高至350 °C时, 二次铝灰与硫酸铵反应生成 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, 而后 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解生成 NH_4HSO_4 ; 温度达到450 °C时, 二次铝灰与硫酸铵充分反应, 且过量硫酸铵分解完全。此外, 在300~450 °C之间, 相对含量较少的含铝物相(Al、AlN、 Na_3AlF_6 和 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$)逐渐反应生成对应的硫酸盐; 焙烧温度达到600 °C时, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 分解生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 温度达到700 °C时, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 开始分解生成 Al_2O_3 。

2) 不同焙烧温度区间气体产物及来源发生相应的变化。温度在200~300 °C时, 气体产物为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解产生的 NH_3 ; 温度在300~450 °C时, 气体产物为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及其分解产物与 Al_2O_3 反应生成的 NH_3 、 H_2O , Na_3AlF_6 及 CaF_2 分解产生的 NH_3 、HF, NH_4HSO_4 分解产生 SO_2 、 NH_3 、 H_2O ; 温度在450~600 °C时, 气体产物为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及其分解产物与 Al_2O_3 反应生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 时产生的 NH_3 、 H_2O ,

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 分解产生的 SO_2 、 NH_3 、 H_2O ；温度在 600~900 °C 时，气体产物为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解产生的 SO_2 。

3) 在优化二次铝灰硫酸铵焙烧-浸出提铝工艺条件时，可在 300~500 °C 区间进行焙烧温度的优化，使二次铝灰中的金属铝及氧化物尽可能转变为硫酸铵盐，有利于后续金属铝的分离提取。

REFERENCES

- [1] ZHANG Y, GUO Z H, HAN Z Y, et al. Effects of AlN hydrolysis on fractal geometry characteristics of residue from secondary aluminium dross using response surface methodology[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(12): 2574–2581.
- [2] PRATUMMA A, PIYAMONGKALA K, SIENGCHIN S, et al. Acid treatment of aluminium dross: Properties and application[J]. Materials Science Forum, 2016, 857: 547–552.
- [3] HIRAKI T, NAGASAKA T. An easier upgrading process of aluminum dross residue by screening technique[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2015, 17(3): 566–573.
- [4] ZHU J K, OU Y J, LI C L, et al. The study on determination of fluoride in aluminum ash leachate[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 227(6): 062030.
- [5] EWAIS E M M, BESISA N H A. Tailoring of magnesium aluminum titanate based ceramics from aluminum dross[J]. Materials & Design, 2018, 141: 110–119.
- [6] GUO H W, WANG J, ZHANG X X, et al. Study on the extraction of aluminum from aluminum dross using alkali roasting and subsequent synthesis of mesoporous γ -alumina[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(5): 2906–2916.
- [7] 尤 晶, 王耀武. 以二次铝灰为还原剂还原炼镁-还原渣溶出氧化铝的实验研究[J]. 轻金属, 2016(9): 38–42.
YOU Jing, WANG Yao-wu. Study on producing magnesium by using secondary aluminum ash as reductant and leaching alumina by using reduction slag as materials[J]. Light Metals, 2016(9): 38–42.
- [8] 李远兵, 孙莉, 赵雷, 等. 铝灰的综合利用[J]. 中国有色冶金, 2008(6): 63–67.
LI Yuan-bing, SUN Li, ZHAO Lei, et al. Utilization of aluminum ash[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008(6): 63–67.
- [9] 倪红军, 唐伟佳, 吕帅帅, 等. 添加剂掺量对铝灰非烧砖组织和性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(2): 520–526, 574.
NI Hong-jun, TANG Wei-jia, LYU Shuai-shuai, et al. Effect of additive amount on microstructure and properties of aluminum ash non-fired brick[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(2): 520–526, 574.
- [10] 张 勇, 郭朝晖, 王 硕, 等. 二次铝灰烧结制备钙铝黄长石/镁铝尖晶石复相材料[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(2): 334–339.
ZHANG Yong, GUO Zhao-hui, WANG Shuo, et al. Sintering fabrication of gehlenite/magnesia-alumina spinel composites by secondary aluminum dross[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(2): 334–339.
- [11] DAVID E, KOPAC J. Hydrolysis of aluminum dross material to achieve zero hazardous waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209/210: 501–509.
- [12] FUKUMOTO S, HOOKABE T, TSUBAKINO H. Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(11): 2743–2748.
- [13] DASH B, DAS B R, TRIPATHY B C, et al. Acid dissolution of alumina from waste aluminium dross[J]. Hydrometallurgy, 2008, 92(1/2): 48–53.
- [14] 杜凯峰, 吕帅帅, 倪红军, 等. 铝灰渣与废盐酸制备聚合氯化铝的试验研究[J]. 功能材料, 2020, 51(1): 1207–1213.
DU Kai-feng, LYU Shuai-shuai, NI Hong-jun, et al. Research on preparation of poly-aluminum chloride by aluminum ash and waste hydrochloric acid[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(1): 1207–1213.
- [15] 安克滢, 谢红艳, 牟方会, 等. 二次铝灰制备低铁硫酸铝工艺研究[J]. 广东化工, 2018, 45(8): 24–25, 41.
AN Ke-ying, XIE Hong-yan, MOU Fang-hui, et al. The technique to prepare aluminium sulfate in low iron using secondary aluminum ash[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(8): 24–25, 41.
- [16] 张文习. 低温碱性熔炼在有色冶金中的应用研究[J]. 世界有色金属, 2018(2): 11–12.
ZHANG Wen-xi. Study on the application of low temperature alkaline smelting in non-ferrous metallurgy[J]. World Nonferrous Metals, 2018(2): 11–12.
- [17] 桓书星, 王耀武, 狄跃忠, 等. 二次铝灰钙化煅烧提取氧化铝的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3): 34–39.
HUAN Shu-xing, WANG Yao-wu, DI Yue-zhong, et al. Experimental study on alumina extraction by calcination of

- secondary aluminum ash[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(3): 34–39.
- [18] 李玲玲, 宋明, 靳强. 二次铝灰中氧化铝碱溶研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(1): 53–57.
- LI Ling-ling, SONG Ming, JIN Qiang. Recovery of alumina from secondary aluminum dross by alkali leaching[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(1): 53–57.
- [19] 李菲, 郭学益, 田庆华. 二次铝灰制备 α - Al_2O_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 α - Al_2O_3 from secondary aluminum dross[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(4): 383–389.
- [20] 朱方方, 雷泽, 高毅颖, 等. 硫酸铵焙烧法回收二次铝灰中的铝[J]. 化工设计通讯, 2017, 43(3): 99–101.
- ZHU Fang-fang, LEI Ze, GAO Yi-ying, et al. Recovery of aluminum in two aluminum ash by ammonium sulfate roasting[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2017, 43(3): 99–101.
- [21] HIGHFIELD J, LIM H Q, FAGERLUND J, et al. Activation of serpentine for CO_2 mineralization by flux extraction of soluble magnesium salts using ammonium sulfate[J]. RSC Advances, 2012, 2(16): 6535–6541.
- [22] VAN DER MERWE E M, GRAY C L, CASTLEMAN B A, et al. Ammonium sulphate and/or ammonium bisulphate as extracting agents for the recovery of aluminium from ultrafine coal fly ash[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 185–190.
- [23] 范芸珠, 曹发海. 硫酸铵热分解反应动力学研究[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(2): 341–346.
- FAN Yun-zhu, CAO Fa-hai. Thermal decomposition kinetics of ammonium sulfate[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011, 25(2): 341–346.
- [24] 刘科伟, 陈天朗. 硫酸铵的热分解[J]. 化学研究与应用, 2002, 14(6): 737–738, 765.
- LIU Ke-wei, CHEN Tian-lang. Studies on the thermal decomposition of ammonium sulfate[J]. Chemical Research and Application, 2002, 14(6): 737–738, 765.
- [25] 晋新亮, 彭同江, 孙红娟. 硫酸铵与粉煤灰焙烧产物的物相组合及变化规律[J]. 矿物学报, 2013, 33(2): 147–152.
- JIN Xin-liang, PENG Tong-jiang, SUN Hong-juan. A study on facies association and variation features of roasting products of coal fly-ash and ammonium sulfate[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 33(2): 147–152.
- [26] CHAUDHURY S, SINGH MUDHER K D, VENUGOPAL V. Recovery of uranium from fluoride matrix by solid state reaction routes[J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 322(2/3): 119–125.
- [27] 李来时, 刘瑛瑛. 硫酸铵粉煤灰混合焙烧制备氧化铝的热力学讨论[J]. 轻金属, 2009(9): 12–14.
- LI Lai-shi, LIU Ying-ying. Thermodynamics of extracting alumina from fly ash by ammonium sulfate calcination process[J]. Light Metals, 2009(9): 12–14.
- [28] SINGH MUDHER K D, KESKAR M, VENUGOPAL V. Solid state reactions of CeO_2 , ThO_2 and PuO_2 with ammonium sulphate[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 265(1): 146–153.
- [29] 刘阳钰, 贾宏伟, 潘永泰, 等. 蛋白土与硫酸铵煅烧反应产物及过程动力学[J]. 化工进展, 2018, 37(12): 4543–4550.
- LIU Yang-yu, JIA Hong-wei, PAN Yong-tai, et al. Reaction products and kinetic process for the calcination of opoka with ammonium sulfate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(12): 4543–4550.
- [30] 吕文强, 郑水林, 孙志明, 等. 红土镍矿酸浸渣硫酸铵焙烧-超声分散-离心分离提纯增白效果与机理[J]. 矿业科学学报, 2019, 4(6): 564–572.
- LÜ Wen-qiang, ZHENG Shui-lin, SUN Zhi-ming, et al. Study on the process and mechanism of acid-leaching residue of laterite nickel roasting whitening and ultrasonic-assisted centrifugal purification[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2019, 4(6): 564–572.
- [31] 汤月贞, 李金勇, 袁胜芳, 等. 六氟化钨中微量氟化氢的红外光谱分析[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(4): 87–90.
- TANG Yue-zhen, LI Jin-yong, YUAN Sheng-fang, et al. Infrared spectrum analysis of trace hydrogen fluoride in tungsten hexafluoride[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2016, 14(4): 87–90.
- [32] 郑秋艳, 王少波, 李翔宇, 等. 傅里叶变换红外光谱法测定六氟化钨中氟化氢[J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(5): 559–561.
- ZHENG Qiu-yan, WANG Shao-bo, LI Xiang-yu, et al. FT-IR spectrometric determination of hydrogen fluoride in tungsten hexa-fluoride[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2010, 46(5): 559–561.
- [33] WU Y S, XU P, CHEN J, et al. Effect of temperature on phase and alumina extraction efficiency of the product from sintering coal fly ash with ammonium sulfate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014, 22(11/12): 1363–1367.
- [34] LI Q, XU D L, CHEN Y X, et al. Decomposition of

- ammonium sulfate residue in a high solid/gas ratio suspension state with an industrial-scale reactor system (production line)[J]. *Particuology*, 2015, 22(5): 107–113.
- [35] WANG P, LI L S, WEI D Z. Kinetics analysis on mixing calcination process of fly ash and ammonium sulfate[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, 22(9): 1027–1032.
- [36] 宋鹏程, 彭同江, 孙红娟, 等. 纤蛇纹石焙烧去金属氧化物制备纤维状二氧化硅[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(5): 692–698.
- SONG Peng-cheng, PENG Tong-jiang, SUN Hong-juan, et al. Preparation of fibri-form silica via extraction of metal oxide by mix-roasting from chrysotile fibers[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 43(5): 692–698.
- [37] 武吉. 包头含稀土选铁尾矿硫酸铵焙烧、浸出及物相转变实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015: 29–46.
- WU Ji. Experimental investigation on ammonium sulfate roasting, leaching process and phase transformation of Baotou rare earth tailings after iron ore dressing[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015: 29–46.
- [38] 刘桂华, 黄文强, 熊德芬, 等. 铝灰中活性物相的反应行为[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(11): 2341–2350.
- LIU Gui-hua, HUANG Wen-qiang, XIONG De-fen, et al. Reaction behavior of active phases in aluminum dross[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(11): 2341–2350.
- [39] 吴艳, 赵惠民, 都昱, 等. 粉煤灰与硫酸铵混合焙烧提取氧化铝的研究[J]. *轻金属*, 2016(5): 14–16, 22.
- WU Yan, ZHAO Hui-ming, DU Yi, et al. The study on extraction of alumina from fly ash by mixed-ammonium sulfate sintering technology[J]. *Light Metals*, 2016(5): 14–16, 22.
- [40] 张文, 李来时. 硫酸铵粉煤灰混合焙烧法提取氧化铝的实验研究[J]. *轻金属*, 2017(11): 14–18.
- ZHANG Wen, LI Lai-shi. Study on the alumina extraction by mixed calcination of fly ash and ammonium sulfate[J]. *Light Metals*, 2017(11): 14–18.
- [41] 刘佳因, 翟玉春, 贾志良. 硫酸铵焙烧铝土矿提取氧化铝及氧化铁[J]. *矿冶*, 2015, 24(3): 45–49.
- LIU Jia-nan, ZHAI Yu-chun, JIA Zhi-liang. Extraction of aluminum oxide and iron oxide from bauxite ore by roasting with ammonium sulfate[J]. *Mining and Metallurgy*, 2015, 24(3): 45–49.

Process mechanism of aluminum extraction from secondary aluminum dross by roasting with ammonium sulfate

LEI Bing-hong^{1,2,4}, LIU Hong-hui^{1,2}, ZHANG Hong-ling^{1,2,3}, ZHANG Di^{1,2},
DONG Yu-ming^{1,2}, LOU Tai-ping⁴, XU Hong-bin^{1,2,3}

- (1. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110000, China)

Abstract: The secondary aluminum dross is one of Al-bearing hazardous wastes produced in the electrolytic aluminum industry. Due to the complex chemical composition of secondary aluminum dross, its aluminum resources have not been effectively utilized. The aluminum resources of secondary aluminum dross can be efficiently recovered by roasting with ammonium sulfate to form ammonium aluminum sulfate, which can easily dissolve into the water. In this paper, the process mechanism of aluminum extraction from secondary aluminum dross through roasting with ammonium sulfate was investigated by thermogravimetric-infrared spectroscopy, XRD, SEM and HSC. The results show that Al_2O_3 , AlN , Na_3AlF_6 , Al and $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ are the main Al-containing phases in secondary aluminum dross. The thermal decomposition process of secondary aluminum dross and ammonium sulfate mixture can be divided into six stages. In the stage of 30–215 °C, physical water gradually volatilizes. In the stage of 215–300 °C, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is decomposed into NH_4HSO_4 and NH_3 . In the stage of 300–337 °C, NH_4HSO_4 decomposes and produces SO_2 , NH_3 , and H_2O . In the stage of 337–437 °C, Al_2O_3 reacts with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to produce $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, NH_3 , and H_2O . Besides, Al-containing phases (Al , AlN and $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) and fluorides (Na_3AlF_6 , CaF_2) reacts with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to form corresponding sulfates. In the stage of 437–556 °C, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ is decomposed into $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, SO_2 , NH_3 , and H_2O . In the stage of 556–900 °C, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ is decomposed into Al_2O_3 and SO_2 . Therefore, the optimum temperature range of the process is from 300 °C to 500 °C.

Key words: secondary aluminum dross; aluminum resources; ammonium sulfate roasting; process mechanism

Foundation item: Project(2018YFC1901906) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2021-04-08; **Accepted date:** 2021-09-29

Corresponding author: LIU Hong-hui; Tel: +86-13051611096; E-mail: hhliu2017@sina.com

(编辑 何学锋)