



铝灰资源化与无害化处置技术研究现状

孙德强, 王旭江, 李敬伟, 王文龙, 毛岩鹏

(山东大学 能源与动力工程学院, 燃煤污染物减排国家工程实验室, 环境热工技术教育部工程研究中心, 山东省能源碳减排技术与资源化利用重点实验室, 山东省固废绿色材料工程实验室, 济南 250061)

摘要: 铝灰是铝电解、加工和再生过程中排放的有害固体废弃物。我国铝灰年排放量超过300万t, 其中90%的铝灰采用填埋处理, 引发了极大的环境问题。在我国绿色低碳循环发展的迫切需求下, 推动铝灰资源化和无害化利用已迫在眉睫。目前, 一次铝灰资源化技术多采用火法冶金工艺, 二次铝灰资源化技术多采用火法工艺和湿法工艺; 铝灰无害化技术多采用水解、焙烧等工艺。但是, 目前铝灰处置技术普遍存在水平低、能耗高、效益差、二次污染等问题, 严重制约铝灰的规模化利用, 亟需创新发展新工艺, 提升铝灰的资源属性。本文介绍了铝灰的分类及特性, 综述了一次铝灰、二次铝灰的资源化技术, 总结了主要毒害物质的脱除技术, 展望了未来铝灰处理的发展方向。

关键词: 铝灰; 回收利用; 冶金; 建筑材料; 无害化技术

文章编号: 1004-0609(2022)-06-1734-13

中图分类号: X75; TF821

文献标志码: A

引文格式: 孙德强, 王旭江, 李敬伟, 等. 铝灰资源化与无害化处置技术研究现状[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1734–1746. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36768

SUN De-qiang, WANG Xu-jiang, LI Jing-wei, et al. Research status of aluminum dross resourceful and harmless utilization processes[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1734–1746. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36768

铝灰是铝电解、加工和再生过程中排放的固体废弃物, 通常可分为一次铝灰和二次铝灰。如图1所示, 一次铝灰(Primary aluminum dross, PAD)是电解过程中铝液表面与空气接触而生成的不溶于铝液的浮渣, 颜色呈白色, 又称为白灰; 二次铝灰(Secondary aluminum dross, SAD)是指一次铝灰以及废旧铝材经回收处理后剩余的灰渣, 颜色呈黑色, 又称为黑灰^[1]。

图2所示为近十年世界原铝、再生铝产量走势图。由图2可知, 近年来, 全球一次铝、二次铝产量稳步增长。2020年我国原铝产量为3733.7万t^[2], 再生铝产量约为725万t^[3], 分别占全球总产量的

57%和23%。而一次铝工业、二次铝工业中每生产1t熔融铝分别产生3%~5%和8%~15%的一次铝灰和二次铝灰^[4], 这意味着目前我国每年铝灰排放量超过300万t。

铝灰中主要含有金属铝、氧化铝、氮化铝及氟盐和氯盐等成分^[4,6], 不同的铝灰成分差异较大, 如表1所示。一次铝灰主要含有金属铝和氧化铝, 二次铝灰主要含有氧化铝、氮化铝和盐类。由于成分复杂, 毒害物质含量高, 目前大多采用堆存或填埋的方式处理铝灰, 引发了严峻的生态挑战。当空气潮湿或下雨时, 氟、氯等可溶盐会渗入地下, 造成土壤和地下水污染; 同时, 铝灰中的AlN、

基金项目: 山东省重点研发计划(2020CXGC011403, 2019JZZY020306); 山东大学研究生国际化课程建设项目(0420106)

收稿日期: 2021-06-22; 修订日期: 2021-09-28

通信作者: 王旭江, 副研究员, 博士; 电话: 0531-88399372; E-mail: x.wang@sdu.edu.cn

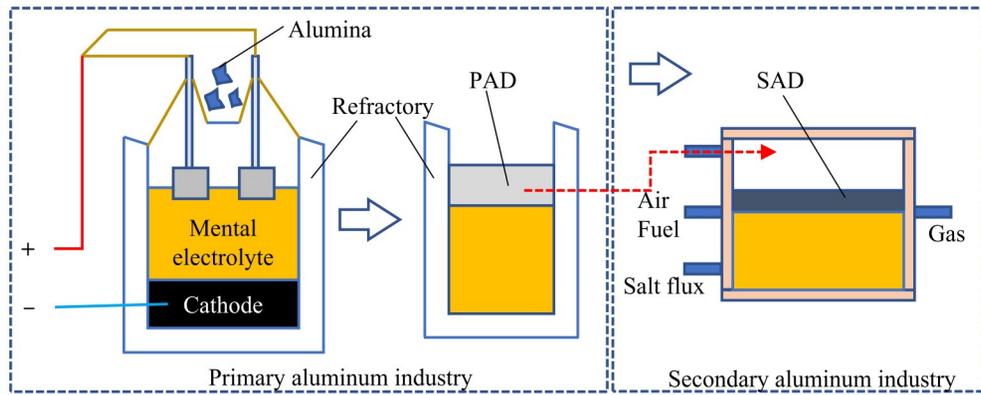


图 1 原铝生产及铝灰来源示意图^[5]

Fig. 1 Schematic diagram showing primary aluminum production and origins of dross^[5]

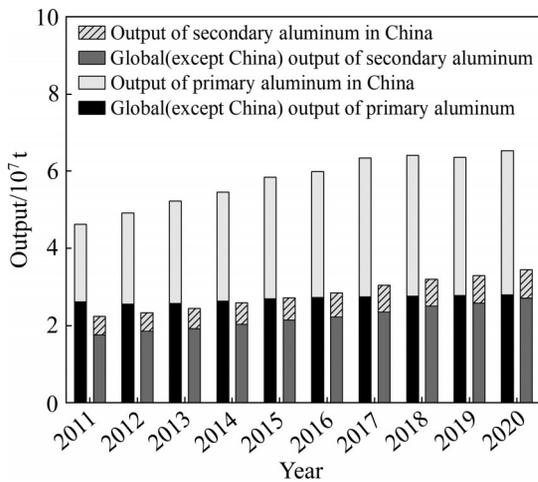


图 2 近十年世界原铝、再生铝产量走势图

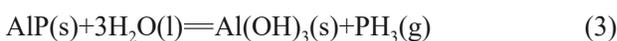
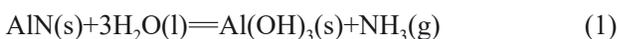
Fig. 2 Trend of world primary aluminum and secondary aluminum output in recent ten years

表 1 铝灰的分类及其成分范围^[4]

Table 1 Types and composition of aluminum dross^[4]

Type	Mass fraction/%			
	Al	Al ₂ O ₃	AlN	Salt flux
PAD	15-80	20-85	<5	<5
SAD	5-10	50-65	15-30	30-50

Al₄C₃、AlP、Al₂S₃ 和 Al₅O₆N 等成分遇水释放 NH₃、CH₄、PH₃、H₂S 等气体^[6], 造成空气和环境污染, 反应式为式(1)~(5)所示。



鉴于铝灰对人体健康和环境保护带来了极大挑战, 2016 年铝灰被我国列入《国家危险废物名录》, 危险特性为毒性^[7]; 2018 年实施的《中华人民共和国环境保护税法》^[8]更是对铝灰等危废的排放征收 1000 元/t 的环境保护税。因此, 铝灰源头企业面临巨大的环保压力, 铝灰的无害化处理与资源化利用已经迫在眉睫。

目前, 国内外有关铝灰的处理利用途径有很多。针对一次铝灰、二次铝灰的成分和理化特性的差异, 一次铝灰多用于回收金属铝, 主要工艺有火法冶金、电选法、机械筛分法等; 二次铝灰多用于再造新产品, 主要工艺有火法工艺、湿法工艺等^[9], 但仍普遍存在水平低、能耗高、效益差、二次污染等问题。

1 一次铝灰资源化工艺

一次铝灰主要用于回收金属铝。电选法、机械筛分法、火法冶金是主要的回收工艺。电选法是利用铝的导电性和盐类的不导电性对铝灰进行回收处理, 机械筛分法是将铝灰研磨后进行筛分, 从而使铝粒与灰渣分离开来。但两者回收率较低, 仅适用于冷态铝灰, 具有一定的局限性。火法冶金则利用铝灰自身余热或外部热源来加热铝灰实现铝液回收, 是目前普遍采用的回收工艺。根据工艺中是否投放盐熔剂可将火法冶金分为加盐工艺和无盐工艺^[10]。

1.1 加盐工艺

加盐工艺是指在回收过程中往炉内投放盐熔剂的工艺。盐熔剂的作用是维持铝灰的温度，促进铝液快速汇集，提高铝的回收率^[11]。图3所示为盐熔剂剥离氧化层示意图^[12]。由图3可知，盐熔剂首先腐蚀氧化物接口，然后积聚在氧化物接口使得氧化物剥离，从而释放出金属铝液滴，同时覆盖在液滴表面，避免铝液再次氧化^[11]。影响加盐工艺回收率的主要因素是熔铝温度和盐熔剂的种类^[11]，针对不同的铝灰所选取的温度和盐熔剂也不同。MAJIDI等^[13]研究发现熔铝温度低于700℃或高于790℃时都会影响回收效果。改变盐熔剂成分也会对回收率产生影响，NaCl-KCl、AlF₃-NaF-BaCl₂均是良好的助熔剂^[4, 14]。

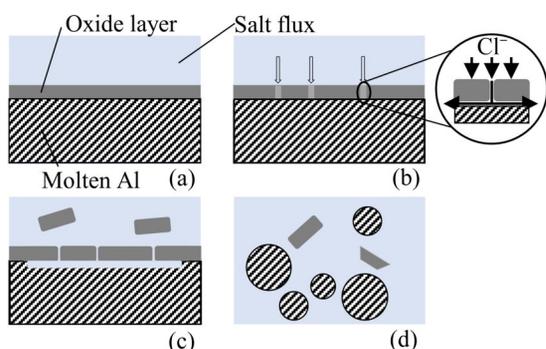


图3 盐熔剂剥离氧化层示意图^[12]

Fig. 3 Schematic diagram of oxide layer separation by salt flux^[12]: (a) Contact of molten salt with oxide layer; (b) Corrosion of oxide at boundaries and chlorine penetration to oxide/aluminum interface; (c) Oxide separation in molten salt; (d) Aluminum droplets

加盐工艺中最常采用的是旋转盐炉(Rotary salt furnace, RSF)工艺，其利用金属铝与杂质熔点不同以及铝液与灰不浸润的特性，将铝液与杂质分离。旋转盐炉工艺流程如图4所示，将一次铝灰与盐熔剂投放至盐炉中，在高温下分离出熔融铝。该工艺操作简单，技术成熟，金属回收率约为80%。但回收过程中烟尘排放很大，需要加设除尘装置，增加了处理成本，同时由于盐类的加入，不仅影响铝的质量，也使得产生的二次铝灰难以利用^[1, 11, 15]。日本则采用一种金属回收设备(Metal recycling machine, MRM)处理铝灰。将刚出炉的热铝灰直接投入带有搅拌装置的设备内，同时投放盐熔剂使熔渣保持一定的高温，在搅拌和沉积作用下铝液汇集

于设备底部，实现回收^[7]。改良后使用氩气作为保护气，进一步加快了处理速度，降低了烧损率，回收率达91%。

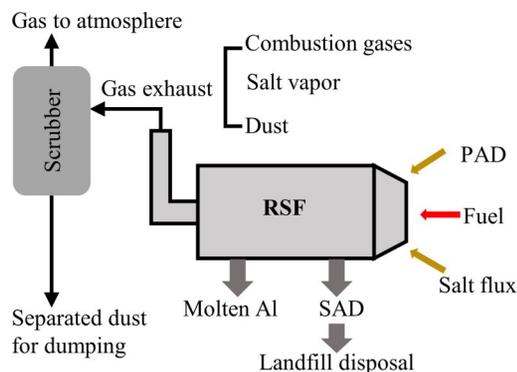


图4 旋转盐炉工艺示意图^[12]

Fig. 4 Schematic diagram of rotary salt furnace process^[12]

尽管加盐工艺仍是目前处理一次铝灰的主要方式，但由于设备能耗高、盐类二次污染等问题，使得加盐工艺的社会效益明显降低，随着能源供应日趋紧张及环境问题的凸显，今后应加强环保型盐熔剂的研发、深化无盐工艺的研究。

1.2 无盐工艺

传统的无盐工艺普遍采用压榨法，即利用压渣机在一定压强下将熔融的铝挤压出来。影响压渣效果的主要因素有铝灰温度、压强等。肖学平等^[16]和袁东旭等^[17]研究得出压渣机在700~1065℃压榨效果最好，总回收率达60%以上。美国开发的“The Press”工艺，将热铝灰放置于15 MPa的压力下，铝液在压力下流向渣槽下部的容器内，杂质则留在渣槽中，回收率约为60%，具有装备简单、投资少、自动化程度高等优点^[15, 18]。

由于压榨法回收率较低，近年出现了Alcan工艺、ECOCENT工艺等技术。前者利用等离子体炉产生的高温加热铝灰，后者利用热态铝灰自身余热实现铝灰分离^[19]。此外还有DROSCAR工艺、ALUREC工艺和PyroGenesis DROSRITE工艺等^[20-21]，这些工艺无需使用盐熔剂，对环境影响小，因此拥有比加盐工艺更广阔的前景。上述几种无盐工艺的特点如表2所示^[4, 11]。尽管现有多种途径处置一次铝灰，但处置成本与产品效益的矛盾使得铝灰利用率仍然很低。今后应加强对低能耗无盐工艺及设备的研发，同时提高无盐工艺回收率。

表 2 无盐工艺的特征

Table 2 Characteristics of salt-free processes

Technology	Feature	Advantage	Disadvantage	Temperature/ °C	Atmosphere	Recovery rate/%	Country
Press	Hot aluminum dross is extruded by slag extrusion machine	Low cost, less impurity, simple equipment	Low recovery rate	—	—	60	USA
Alcan	Plasma torch is used to heat gas, then high-temperature gas is injected into furnace to heat aluminum dross	High recovery rate, low loss	Complex system, by-product output, high gas consumption,	800	Air or N ₂	85	Canada
ECOCENT	Aluminum and alumina in hot aluminum dross are separated by centrifuge	Environment-friendly, no need to heat	Only for hot aluminum dross	—	Air	—	Austria
DROSCAR	Graphite electrode DC arc is used to heat aluminum dross	Low temperature, low cost, high recovery rate, high efficiency	Complex system, cumbersome operation	660	Ar	80	Canada
ALUREC	Fuel is used to heat aluminum dross and control atmosphere in furnace	Good operating environment, easy to control	High cost, high dust emission	1000	Air or O ₂	70	Denmark, Sweden, Germany
PyroGenesis DROSRITE	Hot aluminum dross is added to rotary furnace to separate molten Al	No heating required, low loss	High requirements for operating environment	—	Ar	60	Canada

2 二次铝灰资源化工艺

相较于一次铝灰, 二次铝灰成分更为复杂, 图 5 所示为几种不同铝灰的 XRD 谱。由图 5 可见, 不同铝灰各成分含量差别很大, 但都含有 Al₂O₃、AlN 和盐类。目前, 二次铝灰的主要利用途径大致可分为两个方面: 一是合成耐火材料及建筑材料等, 二是制备活性氧化铝。前者多采用火法工艺, 后者多采用湿法工艺。

2.1 火法工艺

2.1.1 耐火材料

二次铝灰中含有大量的 α -Al₂O₃, 具有良好的

化学稳定性和耐高温性, 可用于制备耐火材料, 如耐火砖、陶瓷等。

耐火砖是工业建筑窑炉和各种热工设备的重要材料。LI 等^[22]测试了二次铝灰在常温和高温下的致密性、力学性能, 并在 1530 °C 下成功制备了主要晶相为镁铝尖晶石的高铝耐火砖, 孔隙由铝酸钙组成, 生产的耐火砖具有良好的性能。ADEOSUN 等^[23]利用二次铝灰与高岭土制备耐火砖, 研究了铝灰掺量与粒径对耐火砖性能的影响, 发现当铝灰掺量为 40%~70%(质量分数), 粒径为 150 μ m 或 212 μ m 时, 耐火砖性能最好, 耐火度为 1200 °C。RAMASWAMY 等^[24]利用掺加有机黏合剂的二次铝灰在 1000 °C 灼烧、1500 °C 烧结条件下制备耐火材料, 得到的物相为 Al₂O₃ 及 MgAl₂O₄, 生产的耐火

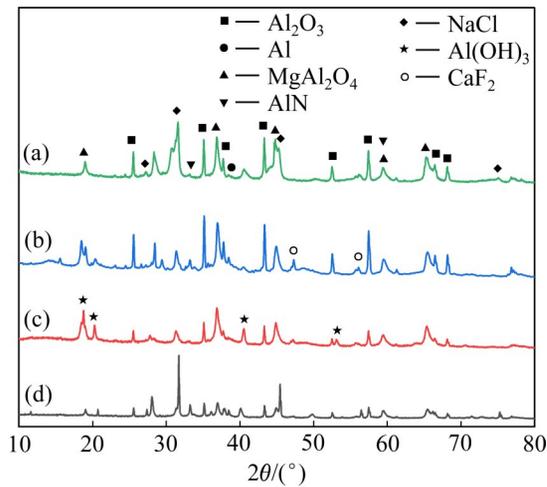


图5 不同二次铝灰的XRD谱

Fig. 5 XRD patterns of different secondary aluminum dross: (a) Chiping aluminum dross I; (b) Chiping aluminum dross II; (c) Linyi aluminum dross; (d) Zouping aluminum dross

材料经历了7次热冲击循环,产品没有变形或裂纹,具有优异的性能。

相较于耐火砖,陶瓷具有更广泛的经济效益。李家镜^[25]用二次铝灰和金属硅合成 β -Sialon陶瓷,烧结温度为1750℃,Si与Al质量比为1.5,制备的样品密度为3.2 g/cm³,硬度达12.3 GPa,抗弯强度为432 MPa。ZHU等^[26]利用二次铝灰通过氮化还原反应合成 β -Sialon陶瓷,研究发现 β -Sialon晶粒的长径比随Si与Al质量比的增加而增大,在1450℃条件下成功制备了 β -Sialon陶瓷。EWAIS等^[27]采用二次铝灰和金红石粉混合烧结制备了钛酸铝镁基陶瓷,通过改变二次铝灰与金红石的比例来满足不同工况的需要,研究得出铝灰比例为80%时陶瓷力学

性能最好,铝灰比例为40%和50%时陶瓷热膨胀系数最低。

利用铝灰生产耐火材料大幅降低了生产成本,铝灰替代量大,但铝灰含有较多杂质成分,易形成玻璃相或低共熔点物质,影响材料性能。同时预处理工艺技术路线复杂,工业化应用水平低,亟待突破。

2.1.2 建筑材料

除了在耐火材料方面的应用,二次铝灰在建筑材料领域也得到了较多应用。利用铝灰制备硅酸盐水泥(Portland cement, PC)、铝酸盐水泥(Aluminate cement, AC)、硫铝酸盐水泥(Sulfoaluminate cement, SAC)成为近年来铝灰大规模资源化利用的重要方向之一。表3所示为几种利用铝灰生产水泥材料的参数及信息。

王泽天^[28]利用铝灰代替黏土烧制硅酸盐水泥,为保证熟料的质量,通过调节Al₂O₃的含量来控制C₃S含量,铝灰掺量仅为0.63%。TSAKIRIDIS等^[29]研究发现,随着铝灰掺量的增大,硅酸盐熟料中C₃A含量增多,水泥流动性变差,铝灰掺量为4%时获得的水泥性能良好。但由于硅酸盐水泥主要矿相为硅酸钙,对氧化铝需求极低,使得铝灰在硅酸盐水泥中的应用受到限制。

钟文^[30]通过掺加质量分数为3.5%的铝灰代替部分高品位铝矾土,在1420℃下烧制铝酸盐水泥,一定程度上降低了生产成本。EWAIS等^[31]利用铝灰、铝泥和纯Al₂O₃制备铝酸钙水泥,水泥熟料主要矿相为铝酸钙、二铝酸钙、六铝酸钙等含铝活性矿物,具备良好的性能,铝灰掺量可达45.53%,但原料中使用了较多纯化学试剂,无法实际应用。

表3 二次铝灰生产水泥的实验参数

Table 3 Experimental parameters of cement production from SAD

Cement type	Raw material	Amount of SAD/%	Calcination temperature/°C	Compressive strength/MPa	Reference
PC	SAD/Limestone/Clay/Siltstone/Copper slag	0.63	—	31.8(3 d)/61.5(28 d)	[28]
PC	SAD/Limestone/Ore sand/Siltstone/Bauxite	4	1450	40(7 d)/55(28 d)	[29]
AC	SAD/Limestone/Bauxite/Fly ash	3.5	1420	54.1(1 d)/67.1(3 d)	[30]
AC	SAD/Sludge/Al ₂ O ₃	37.5–48.75	1500–1550	—	[31]
SAC	SAD/Bauxite/Limestone/Gypsum/Fly ash	5	1320	5.3(3 d)/70.1(8 d)	[32]
SAC	SAD/Fluorine gypsum/Fly ash	45.53	1250	49.3(28 d)/43.3(90 d)	[33]
SAC	SAD/Phosphogypsum/Fly ash	27.5	1270	83(3 d)/112(28 d)	[34]
SAC	SAD/Carbide slag/Red mud/FGD gypsum	16.81	1250	78.9(3 d)/94.4(28 d)	[35]

虽然铝酸盐水泥对氧化铝需求高, 但其烧成温度高于其他水泥, 在二氧化碳减排趋势下, 并不适宜大规模利用。

曾雪玲等^[32]利用铝灰部分替代铝矾土在 1320 °C 条件下烧制硫铝酸盐水泥, 发现过多的铝灰会使得熟料中 $C_{12}A_7$ 的含量增多, 导致材料急凝, 影响实际使用。GALLARDO-HEREDIA 等^[33]利用铝灰、氟石膏、粉煤灰在 1250 °C 烧制硫铝酸盐水泥, 熟料主要矿相为无水硫铝酸钙, 早期强度较高, 但后期强度会倒缩。武双等^[34]通过优化配料计算利用铝灰、磷石膏、粉煤灰在 1270 °C 下烧制硫铝酸盐水泥熟料, 主要矿物为无水硫铝酸钙和硅酸二钙, 改善了后期强度倒缩问题。姚星亮等^[35]利用铝灰、脱硫石膏、电石渣、赤泥烧制硫铝酸盐水泥, 烧成温度为 1250 °C, 3 d 强度可达 78.90 MPa, 且不存在强度倒缩、重金属超标等问题, 具有广阔的应用前景。

利用铝灰制备建筑材料是今后铝灰利用的重要发展趋势, 相较于硅酸盐水泥和铝酸盐水泥, 硫铝酸盐水泥煅烧温度低、碳排放少, 对氧化铝需求较高, 更适合铝灰应用, 特别是利用全工业固废制备硫铝酸盐水泥, 同时也为多种固废协同处理提供了方向。

2.2 湿法工艺

湿法工艺主要用于制备活性氧化铝, 根据浸出液性质可分为酸浸法和碱浸法。浸出率是评价浸出过程的一个重要指标, 它受溶解过程的影响很大,

通过优化浸出液浓度、固液比、浸出温度、浸出时间等参数可以最大限度的提高浸出率, 从而达到良好的回收效果。表 4 列举了几种常用湿法工艺的实验参数。

2.2.1 酸浸法

酸浸法流程大致可分为三个步骤: 铝灰的溶解, 过滤液的沉淀和沉淀物的煅烧^[12]。HCl、 H_2SO_4 是常用的浸出液, 采用 H_2SO_4 往往需要对铝灰进行预处理, 而 HCl 具有强腐蚀性, 通常可以省略预处理步骤。HCl 浸出工艺如图 6 所示。

YANG 等^[36]研究了酸浸工艺中二次铝灰与盐酸的反应动力学, 得出盐酸浸出过程中 Al、 Al_2O_3 和 AlN 的活化能分别为 6.92 kJ/mol、11.16 kJ/mol 和 40.93 kJ/mol, 其中 AlN 的活化能最高, 表明 AlN 最难与 HCl 反应。盐酸浸出过程中存在部分铝被不溶性氧化物截留, AlN 难以溶解等问题。因此, 消除 Al 表面的氧化膜以及降低 AlN 分解的活化能, 是最大限度提高二次铝灰浸出率的有效方法。MAHINROOSTA 等^[37]利用盐酸浸出二次铝灰, 发现随着浓度的增加, 浸出速率先增大后减小。这是因为浓度增加提高了氧化铝的浸出速度, Al^{3+} 浓度迅速达到峰值; 继续增加浓度反而抑制了 H^+ 的电离, 从而使得浸出率降低。

刘晓红等^[40]利用 H_2SO_4 浸出铝灰, 在沉淀过程中加入碳酸氢铵以得到碳酸铝铵, 经过煅烧后得到 Al_2O_3 , 并研究了浓度、温度和时间对浸出率的影响, 发现在 H_2SO_4 溶液质量浓度为 20%、浸出温度为 80 °C、浸出时间为 3 h 的条件下浸出效果最佳,

表 4 不同湿法工艺实验细节

Table 4 Experimental details of different hydrometallurgical routes

Leaching solution	Concentration	Solid-liquid ratio	Leaching temperature/°C	Leaching time/h	Leaching rate/%	References
HCl		1:5	75	2	Al 22	[36]
HCl	0.05 g/mL		85	2	Al_2O_3 98	[37]
HCl	4 mol/L		100	4	Al_2O_3 71	[38]
HCl		1:4	100	8	$Al(OH)_3$ 98	[39]
H_2SO_4	20%		80	3	Al 91.5	[40]
H_2SO_4	50%		90	1	Al_2O_3 95	[41]
NaOH	0.08 g/mL		250	3	Al_2O_3 98.6	[42-43]
NaOH		1:5	100	0.5	Al_2O_3 93.26	[44]
Na_2CO_3		1:4	60	1	Al 85.54	[45]

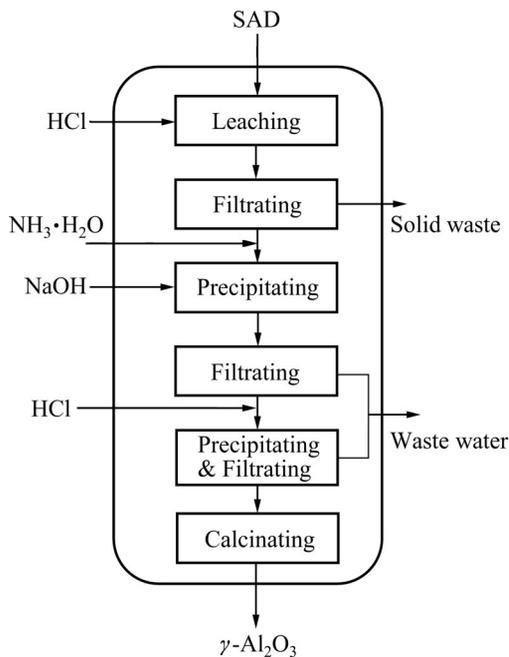


图6 HCl浸出SAD的工艺流程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of SAD leaching process using HCl

铝的浸出率达91.5%。DASH等^[41]也做了类似实验，利用氨水代替碳酸氢铵参与沉淀反应。当 H_2SO_4 质量浓度为50%、浸出温度和时间为90℃和1h时，可以溶解95%的 Al_2O_3 ，此外，他还采用多级沉淀以减小多种杂质的影响，提高了产品质量。

酸浸法工艺简单，成本低廉，没有大量废渣的排放。但酸浸法产品纯度低，铝灰中 Fe_2O_3 等杂质也会随之浸出， AlN 的水解也会影响酸浓度，使产品中混入 NH_4^+ ，增加了杂质去除的难度，影响产品质量。

2.2.2 碱浸法

世界上90%氧化铝由拜耳法生产，即利用苛性碱溶液溶出铝土矿而制备 Al_2O_3 。但铝灰的组成与铝土矿不同，其含有大量的 AlN 和盐类，限制了拜耳法的直接应用。目前工艺中，碱浸法主要包括碱溶、沉淀和煅烧三个步骤，如图7所示。

李玲玲等^[42]和宋明^[43]利用 $NaOH$ 浸出二次铝灰，发现随着碱液浓度增加，溶液中 Na_2O 的增加速率超过 Al_2O_3 增加速率，偏离标况，影响浸出率，因此，单纯增加碱液浓度不是提高二次铝灰中氧化铝浸出率的合理方式。欧玉静等^[44]通过高温烧结-常压溶出的方式改进了烧结过程和浸出过程，在灰

碱比1:2、温度750℃、时间2h的烧结条件及固液比1:5、温度100℃、时间0.5h的浸出条件下， Al_2O_3 浸出率可达93.26%。田林等^[45]以二次铝灰为原料，利用碳酸钠浸出铝灰，通过加碱焙烧、水解浸出、固液分离等工序得到偏铝酸钠，后经煅烧得到 Al_2O_3 ，浸出率可达85.54%。

碱浸法产品纯度高，得到的浸出残渣还可用于生产增值产品，但是工艺中存在能耗高、碱耗大等缺点，需要进一步改善。同时，湿法工艺中需要破坏 $Al-O$ 键，必然消耗大量的能量，而化学键断裂释放的能量又无法利用，因此，湿法工艺并不是一种高效经济的利用形式。

3 铝灰无害化处置技术

限制铝灰大规模应用的主要原因是铝灰中含有 AlN 、氯盐、氟盐等有害成分。 AlN 主要来源于两个过程^[46]：铝和空气中氮气反应及精炼用氮气和铝熔体反应，两者反应方程式为式(6)。氟、氯盐主要来源于盐熔剂，盐熔剂主要种类有 $NaCl-KCl$ 、 CaF_2 、 NaF 等。表5所示为部分铝灰无害化技术的实验参数。

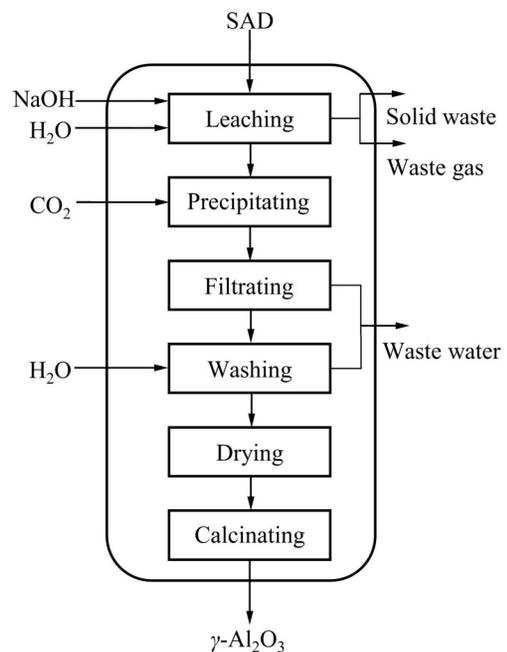


图7 NaOH浸出SAD的工艺流程示意图

Fig. 7 Schematic diagram of SAD leaching process using NaOH

表 5 铝灰中有害成分脱除的实验参数

Table 5 Experimental parameters in removing harmful components from aluminum dross

Method	Process type	Solid-liquid ratio	Oxidizer	Treatment temperature/°C	Treatment time/min	Removal rate/%	Leaching rate/%	Reference
Distilled water	Hydrolysis	1:10	-	90	480	AlN 38.12	-	[47]
NaOH	Hydrolysis	1:10	-	Boiling	240	AlN 99.76	-	[47]
Na ₂ CO ₃	Hydrolysis	1:40	-	80	240	AlN 94.14	-	[47]
Muffle furnace	Roasting	-	Na ₂ CO ₃	1000	300	AlN 86.12	-	[47]
Muffle furnace	Roasting	-	Na ₂ O ₂	700	300	AlN 90.24	-	[47]
Muffle furnace	Roasting	-	CaO	900	300	AlN 85.25	-	[48]
Muffle furnace	Roasting	-	Na ₃ AlF ₆	750	194	AlN 94.71	-	[49]
Rotary kiln	Roasting	-	-	1100	300	AlN 80.64	-	[47]
Rotary kiln	Roasting	-	-	800	60	AlN 93.8	-	[50]
CO ₂ saturated solution	Hydrolysis	1:20	-	18	300	-	Na 95.6 K 95.9	[51]
Distilled water	Hydrolysis	1:6	-	60	480	-	Cl 99.02 F 87.68	[52]
HF	Hydrolysis	HF excess 10%	-	95	300	-	F 87.5	[53]

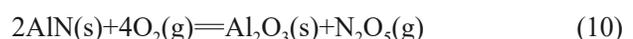
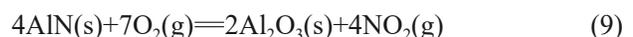
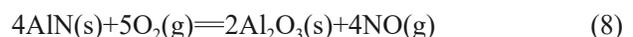
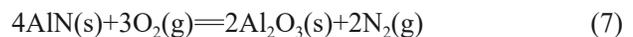
3.1 氮化铝脱除

氮化铝既可以与水反应生成氢氧化铝与氨气, 也可以在高温下分解为氧化铝和氮气, 因此目前去除氮化铝的方式主要有水解与焙烧两种途径。

AlN 水解主要受温度、时间、固液比等因素的影响。LI 等^[54]研究发现水解产物会包裹 AlN 颗粒, 从而抑制水解反应的继续进行, 这也是铝灰水解脱氮的难点所在。LÜ 等^[55]也得出了类似结论, 发现反应首先在氮化铝表面形成水合氧化铝, 然后转化为 Al(OH)₃ 晶相, 导致反应减缓。温度和浸出液种类对 AlN 水解有显著影响。添加 NaOH 可以有效地提高水解速率(见图 8), 反应开始时, AlN 与水的接触条件是充分的。随着水解反应的进行, AlN 表面逐渐被 Al(OH)₃ 覆盖, 阻碍了进一步的水解。加入 NaOH 后, 与 Al(OH)₃ 保护层反应生成可溶性 NaAlO₂, 使 AlN 表面重新暴露, 促进水解反应。LI

等^[51]采用 CO₂ 饱和水溶液浸出铝灰, 在水解的同时吸收反应产生的氨气, 减少氨气所带来的影响, 但 CO₂ 的引入在一定程度上抑制了氮化铝的水解。吕帅帅等^[56]通过建立热动力学模型预测不同水解过程中 AlN 的含量, 研究发现用 AlN 含量来表征铝灰水解速率明显比 pH 值表征更符合实际情况。

AlN 也可以通过焙烧转化为 Al₂O₃, 焙烧时氮化铝与氧气发生的反应如式(7)~(10)所示:



唐铃虹^[47]分别利用回转窑和马弗炉对氮化铝进行焙烧试验, 研究表明在回转窑焙烧过程中同样存在抑制环节, 反应生成的氧化铝会阻碍氧气继续与氮化铝颗粒反应。在 500~900 °C 的范围内升高温度

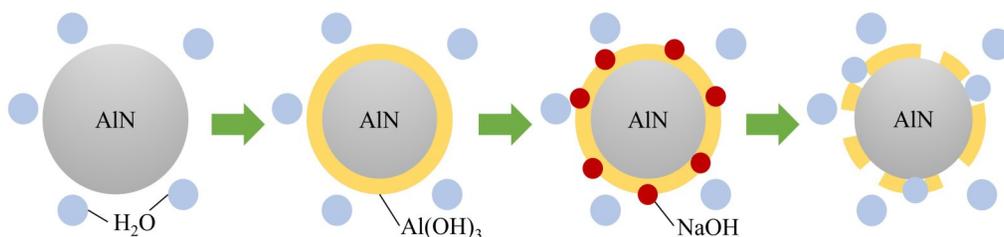


图8 添加NaOH的AIN水解工艺^[47]

Fig. 8 AIN hydrolysis process with additive NaOH^[47]

会使得脱氮率迅速增大，而在1000~1100℃提升温度对脱氮率的影响较小。在马弗炉焙烧实验中，700℃下脱氮率仅为22.18%，通过加入碳酸钠、过氧化钠破坏产物层，脱氮率最高达90.24%，可见氧化剂的加入有效地提高了氮化铝的脱氮率。李松元等^[48]通过钙化焙烧法脱除铝灰中的氮，在焙烧中加入氧化钙降低混料中单质铝的含量，从而减少融化后的铝对氮化铝的包裹以及氮化铝的形成，相比于未添加氧化钙脱氮率提高了5.9%。

目前，关于铝灰中氮化铝脱除的研究多为反应条件的优化，缺乏实际规模的应用。水解工艺与焙烧工艺均存在抑制环节，需使用添加剂，增加了处理成本。同时氮化铝遇水释放氨气、受热生成氮氧化物，造成操作环境的恶化。今后应加大AIN脱除机理的探究，强化铝灰处理装备的设计，开发高附加值无害化技术。

3.2 氟、氯盐脱除技术

关于铝灰中可溶盐的处理，大多可通过水洗-沉淀方式去除。对铝灰水洗后含氟废水的处理方法主要是投加化学试剂生成氟化物沉淀而去除的化学沉淀法，或投加混凝剂使水中的氟离子与阳离子形成络合物沉淀的混凝沉淀法^[52-53]。这两种方法设备简单，操作简单，但都会产生沉淀废渣，增加后续处理难度。此外还有吸附法，反渗透法，但处理量小，应用受到限制。对于含氯废水的处理，一般加入化学试剂与水中的氯离子产生沉淀除去。还可以采用蒸发法，使含氯废水蒸发浓缩，氯盐结晶析出，但此法能源消耗较大。此外膜分离技术也被应用于废水处理，但是只适合处理低浓度的含氯废水且处理量小，无法广泛应用。

4 结论

1) 一次铝灰利用中，无盐工艺相比加盐工艺污染小、回收率高，拥有比加盐工艺更光明的前景，但普遍存在能耗与回收率之间的矛盾，应加强对低能耗无盐工艺及设备的研发。

2) 二次铝灰利用中，火法工艺制备耐火、建筑材料是大规模利用二次铝灰的重要方向，特别是利用固废制备硫铝酸盐水泥，大大降低了生产成本，产品性能优异，具有广阔的发展前景。湿法工艺中，碱浸法产品纯度高，但投资大、能耗高；酸浸法工艺简单、成本低，但产品纯度低，会产生废液和有毒气体。

3) 氮化铝、可溶性盐是制约铝灰应用的重要因素。氮化铝可通过水解、焙烧两种方式脱除，可溶性盐可通过水洗脱除。目前，研究多集中于反应条件的优化，缺乏对反应机理的深入研究，是日后研究的重要方向。

4) 铝灰利用技术要以材料高值化利用和二次污染科学防治为研发方向，需加大铝灰在高值建筑材料领域内的应用，深入探索有害成分脱除机理，实现铝灰处理的无害化、资源化和效益化。

REFERENCES

- [1] HUANG X L, BADAWY A E, ARAMBEWELA M, et al. Characterization of salt cake from secondary aluminum production[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 273: 192-199.
- [2] CHEN D. Development of aluminum dross-based material for engineering applications[D]. Worcester Polytechnic

- Institute. 2012.
- [3] 中华人民共和国统计局. 原铝产量[DB/OL]. 2021. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/>.
- National Bureau of Statistics. Primary aluminum output [DB/OL]. 2021. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/>.
- [4] 邓旭,张向民:再生铝行业现状及未来发展趋势[J]. 资源再生, 2020(11): 27-29.
- DENG Xu, ZHANG Xiang-min: current status and future development trend of secondary aluminum industry[J]. Resource Recycling, 2020(11): 27-29.
- [5] MESHRAM A, SINGH K K. Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 130: 95-108.
- [6] SHEN H L, LIU B, EKBERG C, et al. Harmless disposal and resource utilization for secondary aluminum dross: a review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 760: 143968.
- [7] 刘桂泉,吕松,周芬. 铝灰资源回收专用处理设备的开发与利用[J]. 云南冶金, 2010, 39(S1): 153-155.
- LIU Gui-quan, LÜ Song, ZHOU Fen. Development and utilization of special treatment equipment for recycling aluminum dross resources[J]. Yunnan Metallurgy, 2010, 39(S1): 153-155.
- [8] 中华人民共和国司法部. 中华人民共和国环境保护税法[EB/OL]. 2021.<http://www.chinalaw.gov.cn/>.
- Ministry of Justice of the People's Republic of China. Environmental Protection Tax Law of the People's Republic of China[EB/OL]. 2021. <http://www.chinalaw.gov.cn/>.
- [9] 孟月,李志扬,陈雨飞,等. 铝灰综合回收利用的技术现状(英文)[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2017, 16(4): 64-69.
- MENG Yue, LI Zhi-yang, CHEN Yu-fei, et al. Current situation of the comprehensive recovery and utilization of aluminum ash[J]. Journal of Nantong University (Natural Science Edition), 2017, 16(4): 64-69.
- [10] 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 Shuai, LIU Wan-chao, LIU Zhong-kai, et al. Technical state and prospect on processing of aluminum dross[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018(10): 25-30.
- [11] 杨群,李祺,张国范,等. 铝灰综合利用现状研究与展望[J]. 轻金属, 2019(6): 1-5.
- YANG Qun, LI Qi, ZHANG Guo-fan, et al. Research and prospect of the status of comprehensive utilization of aluminum ash[J]. Light Metals, 2019(6): 1-5.
- [12] MAHINROOSTA M, ALLAHVERDI A. Hazardous aluminum dross characterization and recycling strategies: a critical review[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 223: 452-468.
- [13] MAJIDI O, SHABESTARI S G, ABOUTALEBI M R. Study of fluxing temperature in molten aluminum refining process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 182(1/2/3): 450-455.
- [14] UEDA M, TSUKAMOTO S, KONDA S, et al. Recovery of aluminum from oxide particles in aluminum dross using $\text{AlF}_3\text{-NaF-BaCl}_2$ molten salt[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 35(9): 925-930.
- [15] 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-qi, HAO Yi-dang. Progress of utilization technology for aluminum ash[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2016, 6(6): 45-49.
- [16] 肖学平,李克甫,王庆安. 热铝炉渣压渣机的设计与实践[J]. 中国有色冶金, 2006, 35(5): 43-45.
- XIAO Xue-ping, LI Ke-fu, WANG Qing-an. Design and practice of hot aluminum slag press[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2006, 35(5): 43-45.
- [17] 袁东旭,杜玉龙,刘岩. 传统铝灰回收工艺的改进[J]. 科技与企业, 2013(5): 281-282.
- YUAN Dong-xu, DU Yu-long, LIU Yan. Improvement of traditional aluminum dross recovery process[J]. Science-Technology Enterprise, 2013(5): 281-282.
- [18] 邱定蕃,吴义千,符斌,等. 我国有色金属资源循环利用(四)[J]. 有色冶金节能, 2006, 22(2): 4-8.
- QIU Ding-fan, WU Yi-qian, FU Bin, et al. Non-ferrous metal resources recycling in China[J]. Energy Saving of Non-Ferrous Metallurgy, 2006, 22(2): 4-8.
- [19] GOMEZ E, RANI D A, CHEESEMAN C R, et al. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 614-626.
- [20] SATISH REDDY M, NEERAJA D. Aluminum residue waste for possible utilisation as a material: A review[J]. Sādhanā, 2018, 43(8): 1-8.
- [21] ÜNLÜ N, DROUET M G. Comparison of salt-free aluminum dross treatment processes[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2002, 36(1): 61-72.
- [22] LI A P, ZHANG H J, YANG H M. Evaluation of aluminum dross as raw material for high-alumina refractory[J]. Ceramics International, 2014, 40(8): 12585-12590.
- [23] ADEOSUN S O, AKPAN E I, DADA M O. Refractory

- characteristics of aluminum dross-Kaolin composite[J]. JOM, 2014, 66(11): 2253–2261.
- [24] RAMASWAMY P, GOMES S A, RAVICHANDER N P. Utilization of aluminum dross: Refractories from industrial waste[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 577(1): 012101.
- [25] 李家镜. 利用铝灰制备 Sialon 材料的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- LI Jia-jing. Preparation of sialon from aluminum dross[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [26] ZHU W J, WU K K, ZHANG S J, et al. Zero-waste progress for the synthesis of high-purity β -sialon ceramics from secondary aluminum dross[J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23(4): 2001298.
- [27] 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.
- [28] 王泽天. 铝灰在水泥生产中的应用[J]. 水泥, 2018(3): 15–16.
- WANG Ze-tian. Application of aluminum ash in cement production[J]. Cement, 2018(3): 15–16.
- [29] TSAKIRIDIS P E, OUSTADAKIS P, AGATZINI-LEONARDOU S. Black dross leached residue: an alternative raw material for Portland cement clinker[J]. Waste and Biomass Valorization, 2014, 5(6): 973–983.
- [30] 钟文. 铝灰替代部分高铝矾土生产铝酸盐水泥 CA50 的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
- ZHONG Wen. Preparation of aluminate cement CA50 by using aluminum ash to partly replace high-grade bauxite[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [31] EWAIS E M M, KHALIL N M, AMIN M S, et al. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement[J]. Ceramics International, 2009, 35(8): 3381–3388.
- [32] 曾雪玲, 喻庆华, 古安林, 等. 铝渣灰制备硫铝酸盐水泥的实验室研究[J]. 四川建材, 2017, 43(1): 10–12.
- ZENG Xue-ling, YU Qing-hua, GU An-lin, et al. Laboratory study of sulphoaluminate cement made from aluminum slag ash[J]. Sichuan Building Materials, 2017, 43(1): 10–12.
- [33] GALLARDO-HEREDIA M, ALMANZA-ROBLES J M, MAGALLANES-RIVERA R X, et al. Calcium sulfoaluminate cement pastes from industrial wastes: Effect of hemihydrate content[J]. Materials and Structures, 2017, 50: 93.
- [34] WU S, YAO X L, REN C Z, et al. Recycling phosphogypsum as a sole calcium oxide source in calcium sulfoaluminate cement and its environmental effects[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 271: 110986.
- [35] YAO X L, WANG W L, LIU M, et al. Synergistic use of industrial solid waste mixtures to prepare ready-to-use lightweight porous concrete[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 211: 1034–1043.
- [36] YANG Q, LI Q, ZHANG G F, et al. Investigation of leaching kinetics of aluminum extraction from secondary aluminum dross with use of hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 2019, 187: 158–167.
- [37] MAHINROOSTA M, ALLAHVERDI A. A promising green process for synthesis of high purity activated-alumina nanopowder from secondary aluminum dross[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 179: 93–102.
- [38] SARKER M S R, ALAM M Z, QADIR M R, et al. Extraction and characterization of alumina nanopowders from aluminum dross by acid dissolution process[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015, 22(4): 429–436.
- [39] ABD-EL-RAOOF F, TAWFIK A, KOMARNENI S, et al. Hydrotalcite and hydrocalumite as resources from waste materials of concrete aggregate and Al-dross by microwave-hydrothermal process[J]. Construction and Building Materials, 2019, 207: 10–16.
- [40] 刘晓红, 刘守信, 邹美琪, 等. 浸取铝灰制取纳米氧化铝新工艺[J]. 无机盐工业, 2009, 41(8): 52–54.
- LIU Xiao-hong, LIU Shou-xin, ZOU Mei-qi, et al. New technology of preparing nano-sized alumina by leaching aluminium ash[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(8): 52–54.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 宋明. 二次铝灰回收氧化铝的工艺研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- SONG Ming. Study on the process of recycling alumina from secondary aluminum dross[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2018.

- [44] 欧玉静, 李小龙, 智鹏阔, 等. 铝灰中 Al_2O_3 的回收工艺[J]. 化工科技, 2018, 26(6): 31–36.
OU Yu-jing, LI Xiao-long, ZHI Peng-kuo, et al. Recovery process of alumina in aluminum ash[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2018, 26(6): 31–36.
- [45] 田林, 赵加平, 杜建伟, 等. 再生铝过程铝灰渣提取冶金级氧化铝研究[J]. 轻金属, 2019(6): 25–29.
TIAN Lin, ZHAO Jia-ping, DU Jian-wei, et al. Study on the preparation of metallurgical grade alumina from aluminum ash in secondary aluminum process[J]. Light Metals, 2019(6): 25–29.
- [46] 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 Ji. Study on the properties of aluminum dross and the behaviors of AlN in hydrolysis and roasting processes[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.
- [47] 唐铃虹. 铝灰渣中氮化铝在焙烧与水解过程中转化的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
TANG Ling-hong. Study on transformation of aluminum nitride in aluminum dross in roasting and hydrolyzing process[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [48] 李松元, 李志扬, 吕帅帅, 等. 钙化焙烧法脱除二次铝灰中氮的试验研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(4): 63–69.
LI Song-yuan, LI Zhi-yang, LÜ Shuai-shuai, et al. Experimental study on nitrogen removal from secondary aluminum ash by calcification roasting[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(4): 63–69.
- [49] WANG J H, ZHONG Y Q, TONG Y, et al. Removal of AlN from secondary aluminum dross by pyrometallurgical treatment[J]. Journal of Central South University, 2021, 28(2): 386–397.
- [50] 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.
- [51] LI P, GUO M, ZHANG M, et al. 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(5): 1220–1230.
- [52] 鲍善词, 李素芹, 张昌泉, 等. 二次铝灰中氟、氯的浸出与回收分析[J]. 中国冶金, 2018, 28(10): 24–28.
BAO Shan-ci, LI Su-qin, ZHANG Chang-quan, et al. Leaching and recycling analysis of fluorine and chlorine in secondary aluminum dross[J]. China Metallurgy, 2018, 28(10): 24–28.
- [53] 师玉萍, 王建萍, 刘海霞. 铝工业副产铝灰综合利用工艺研究[J]. 河南化工, 2019, 36(8): 24–26.
SHI Yu-ping, WANG Jian-ping, LIU Hai-xia. Study on comprehensive utilization technology of by-product aluminum ash in aluminum industry[J]. Henan Chemical Industry, 2019, 36(8): 24–26.
- [54] LI Q, YANG Q, ZHANG G F, et al. Investigations on the hydrolysis behavior of AlN in the leaching process of secondary aluminum dross[J]. Hydrometallurgy, 2018, 182: 121–127.
- [55] LÜ H, ZHAO H L, ZUO Z P, et al. A thermodynamic and kinetic study of catalyzed hydrolysis of aluminum nitride in secondary aluminum dross[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5): 9735–9745.
- [56] 吕帅帅, 倪威, 倪红军, 等. 基于正交实验及非线性回归分析的铝灰渣水解研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9(10): 52–56.
LÜ Shuai-shuai, NI Wei, NI Hong-jun, et al. Study on hydrolysis of aluminum ash slag based on orthogonal experiment and nonlinear regression analysis[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2019, 9(10): 52–56.

Research status of aluminum dross resourceful and harmless utilization processes

SUN De-qiang, WANG Xu-jiang, LI Jing-wei, WANG Wen-long, MAO Yan-peng

(School of Energy and Power Engineering, Shandong Engineering Laboratory for Solid Waste Green Materials, Shandong Key Laboratory of Energy Carbon Reduction and Resource Utilization, Engineering Research Center of Environmental Thermal Technology of Ministry of Education, National Engineering Laboratory for Reducing Emissions from Coal Combustion, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Aluminum dross is a harmful solid waste discharged from the process of aluminum electrolysis, processing and regeneration. The annual emission of aluminum dross in China is more than 3 million tons, 90% of which is treated by landfill, causing serious environmental problems. Under the urgent need of green and low-carbon cycle development in China, it is urgent to promote the resourceful and harmless utilization of aluminum dross. At present, the primary aluminum dross recycling technology mostly adopts pyrometallurgical routes, and the secondary aluminum dross recycling technology mostly adopts pyrometallurgical routes and hydrometallurgical routes. The harmless utilization technology of aluminum dross mostly adopts hydrolysis, roasting and other processes. However, there are many problems in the recycling processes of aluminum dross, such as low utilization level, energy intensive, low profit, secondary pollution and so on, which seriously restrict the large-scale disposal of aluminum dross. It is urgent to innovate and develop new processes to improve the resource properties of aluminum dross. This paper introduces the classification and characteristics of aluminum dross, summarizes the recycling technologies of primary and secondary aluminum dross, reviews the removal technology of main toxic substances and proposes the future development directions for aluminum dross.

Key words: aluminum dross; recycling; metallurgy; building materials; harmless technology

Foundation item: Projects(2020CXGC011403, 2019JZZY020306) supported by the Key Research and Development Program of Shandong Province, China; Project(0420106) supported by the International Course Program for Graduate Students, Shandong University, China

Received date: 2021-06-22; **Accepted date:** 2021-09-28

Corresponding author: WANG Xu-jiang; Tel: +86-531-88399372; E-mail: x.wang@sdu.edu.cn

(编辑 龙怀中)