

引文格式:伍永福,鲍高战,王日昕,等. 碱烧法回收二次铝灰中氧化铝[J]. 中国有色冶金,2024,53(4):105-112.

WU Yongfu, BAO Gaozhan, WANG Rixin, et al. Study on alumina recovery in secondary aluminum ash by alkali sintering method[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(4):105-112.

碱烧法回收二次铝灰中氧化铝

伍永福^{1,5}, 鲍高战^{1,5}, 王日昕², 刘中兴^{1,5}, 练以诚³, 刘玉宝⁴

(1. 内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 江西省科学院应用物理研究所, 江西 南昌 330029;

3. 中铝环保节能集团有限公司, 北京 102209;

4. 包头稀土研究院白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014010;

5. 轻稀土清洁提取与应用内蒙古自治区工程研究中心, 内蒙古 包头 014010)

[摘要] 二次铝灰中蕴含大量的氧化铝、铝和氮化铝等,还有部分氟化物和氯化物盐类,属于危险废弃物。目前常用的铝回收技术有酸浸法和碱浸法,均存在工艺条件苛刻、回收率低、能耗高、物耗大和产品附加值较低等问题。本研究采用碱烧法从二次铝灰中回收氧化铝,考察烧结温度对氮化铝转化率的影响,碱铝比、烧结时间和成型方式对氧化铝回收率的影响,得到以下主要结论:在烧结温度1423 K、烧结时间40 min、碱铝比1.1、干压成型的试验条件下,氧化铝溶出率最大为94.23%;通过对二次铝灰铝酸钠熟料浸出渣成分以及物相进行分析,得到二次铝灰经过碱烧法焙烧后熟料主要成分为 Al_2O_3 和 Na_2O ,分别占到49.70%和28.06%,熟料标准浸出后残渣主要成分为 CaO 、 Al_2O_3 和 MgO ,含量分别为25.46%、20.27%和15.80%;二次铝灰中 AlN 分解率较高,可达到95%以上,最终浸出渣中氟离子浸出毒性在30 mg/L以下。综上所述,本文采用碱烧法资源化利用二次铝灰,实现了二次铝灰脱氮固氟的无害化处置,具有环境友好、资源利用率高的优势,为后续大规模工业化推广奠定了理论基础。

[关键词] 二次铝灰;脱氮;固氟;铝回收;碱烧法;无害化处置;浸出毒性;资源化利用

[中图分类号] TF821; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)04-0105-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.04.012

0 引言

铝灰是铝制品生产、加工、回收等过程中排出的固体废弃物,每生产1000 t铝金属制品就会产生10~20 t铝灰^[1],由于产生方式的不同,铝灰可分为

一次铝灰、二次铝灰。一次铝灰也叫“白灰”,指的是刚从熔铝炉中扒出来的铝灰,颜色呈现白色;二次铝灰(SAD)由于颜色为黑色,因此又被称为“黑灰”^[2],是一次铝灰在资源再利用、重铸以及炼铝中形成的残渣。与一次铝灰相比,二次铝灰由于成分复杂且回收工艺技术不成熟,导致其在经济效益上存在较大的局限性,目前还没有相对完善的回收方法,因此全世界每年约100万t“黑灰”被当作废弃物填埋处理^[3]。铝灰废弃物含有铝、氧化铝、氮化铝等,具有资源利用价值,而铝灰填埋处理会与自然界中的水接触发生反应,生成甲烷、氨气、硫化氢、氢气等气体,易发生自燃和爆炸,且填埋处理的铝灰会使其中蕴含的氟化物离子及氯化物离子泄漏到地下水中造成环境污染。2021年,生态环境部公告的《国家危险废物名录》将铝灰列为危险废弃物^[4]。

[收稿日期] 2023-11-26

[第一作者] 伍永福(1974—),男,博士,教授,研究方向为稀土冶金及能源高效洁净利用。

[通信作者] 王日昕(1983—),男,硕士,副研究员,主要从事有色金属固废无害化处理及资源化利用。

[基金项目] 国家自然科学基金(51964039);内蒙古自然科学基金(2022LHMS05004, 2021GG0103);白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室开放基金(2021H2275);高校基本科研业务费项目(2024RCTD008);内蒙古自治区教育科学研究“十四五”规划课题(NGJGH2022365)。

我国现阶段对一次铝灰回收利用已初见成效,但是对二次铝灰的综合利用的研究进展缓慢。二次铝灰中蕴含大量的 Al_2O_3 , 铝含量甚至超过了铝土矿^[5]。当前从二次铝灰中回收氧化铝的方法主要包括碱浸法、酸法、酸碱联合法等^[6-8]。Mahinroosta M 等^[9]采用一种新型五步浸出法制备高结晶度活性氧化铝纳米粉体,但在该工艺条件下,氧化铝的浸出率仅为 83%。刘晓红等^[10]利用酸浸法回收氧化铝,并在沉淀过程中加入了碳酸氢铵生成碳酸铝铵,得到 Al_2O_3 的溶出率为 91.5%,该方法工艺简单,废渣排放较少,但是产品纯度较低。此外,二次铝灰中氮化铝的水解也会影响酸浓度,导致产品中混入铵根离子,增加杂质去除的难度,影响产品质量。欧玉静等^[11]通过改进烧结和溶出过程,采用高温烧结-常压溶出的方式,在碱铝比 2:1 的烧结条件下,氧化铝的溶出率可达 93.26%,但该碱浸法工艺耗能、耗碱量大,需要进一步改进。总体来说,目前的研究普遍存在提取条件苛刻、能耗高、物耗大、排渣量大及氧化铝浸出率较低等问题,无法进行工业生产,多数研究仍处于试验阶段,不能实现铝灰的无害化处置和铝资源的充分循环利用。

二次铝灰中含有丰富的氧化铝,少量的金属铝单质以及一些金属氧化物,氧化铝能与碳酸钠在一

定的条件下发生化学反应生成铝酸钠,再将铝酸钠进行碳酸分解后可得到氢氧化铝,煅烧后得氧化铝。本研究以烧结温度、碱铝比(Na/Al 的摩尔质量比值)以及成型方式作为变量条件,进行碱烧法回收二次铝灰中氧化铝的研究,通过分析二次铝灰中氧化铝的溶出率、氮化铝的转化情况、制备的铝酸钠熟料以及其浸出渣的成分,确定碱烧法回收利用二次铝灰中氧化铝较适宜的工艺条件,实现二次铝灰的无害化处理和资源化利用。

1 材料与方法

1.1 试验原料及设备

1) 原料。试验选用某电解铝生产企业的二次铝灰(粒径小于 $100\ \mu\text{m}$),使用荧光分析仪分析原料中的元素成分,见表 1,二次铝灰的元素成分和化学成分与生产过程中使用的冶金工艺及原始材料有关。对二次铝灰原料物相分析中发现,含铝物相主要为氧化铝、氮化铝、金属铝和镁铝尖晶石相,氯化物主要为氯化钠。为了准确分析原料中的化学成分以及铝元素在不同组分中的占比,用凯氏定氮法测定二次铝灰中氮化铝的含量为 16.51%。二次铝灰中可溶性盐含量 5.74%,原料中的氟主要以钠盐的形式存在,浸出毒性氟化物含量为 107 mg/L。

表 1 二次铝灰的元素成分分析

Table 1 Elemental composition analysis of the SAD

成分	Al	O	Na	Si	Mg	Ca	Cl	F	Fe
含量	41.11	27.82	1.52	1.79	6.36	1.58	3.42	1.40	1.35

2) 试剂。 Na_2CO_3 (分析纯) 来源于天津市永大化学试剂有限公司;试验标溶用水为去离子水。

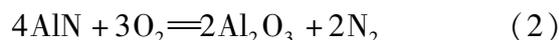
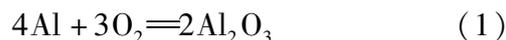
3) 试验装置。试验用到的主要设备有马弗炉、加热磁力搅拌器、小型球磨机、恒温水浴锅、真空抽滤机、高速离心机、鼓风干燥箱、荧光分析仪、X 射线衍射仪(XRD-7000, 岛津)、扫描电镜(Carl Zeiss EVO18)。

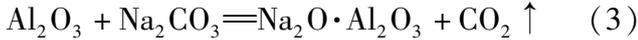
1.2 试验原理

相较于一次铝灰,二次铝灰中氮化铝进一步富集,在与水接触水后会产生氨气、氢气等有毒、易爆气体。只有将铝灰中氮化铝充分转化并将有害氟盐固化,才能真正实现铝灰的无害化综合利用^[12]。二次铝灰碱烧法处理的重点是通过烧结将其中的氮

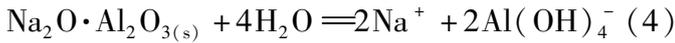
化铝转化成氮气和氧化铝,将铝元素转化成氧化铝,烧结后铝灰中的氟、氯元素会挥发进入废气中,剩余少量氟以惰性的氟化钙形式存在,从而实现二次铝灰无害化处置与资源化利用^[13]。向二次铝灰中添加碳酸钠进行烧结,铝灰中的氧化铝与之反应生成相应的铝酸钠 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 。影响金属 Al、杂质金属浸出率和氧化铝溶出率的因素主要有烧结温度、烧结时间、碱铝比(碳酸钠的质量/铝灰的质量)以及成型方式。在烧结-浸出过程中,发生的主要化学反应见式(1)~(4)^[14-16]。

烧结过程





浸出过程



1.3 试验步骤

取粒径小于 100 μm 二次铝灰和碳酸钠粉末,分别将两份物料以不同碱铝比例混合均匀,再将各混合物料分别以干搓成型、压块、不压块等形式制备成样品备用。烧结试验时,先梯度升温至 1 023 K 后再升温至烧结最终温度,设置不同升温时间条件,考察烧结时间对氧化铝溶出率的影响;设置最终温度范围,探究烧结温度对氮化铝转化率的影响。烧结产物用去离子水浸出,生成铝酸钠,通入二氧化碳,进行碳酸化分解,降低溶液稳定性,析出氢氧化铝沉淀;最后进行液固分离,采用蒸发结晶的方法回收稀碱液中的碳酸钠结晶,氢氧化铝经过高温煅烧,制得氧化铝。其中,浸出试验在烧杯中进行,先加入一定量的去离子水,置于加热磁力搅拌器中,设定好加热温度条件,并开启搅拌;当烧杯内的溶液温度达到时,加入熟料,当达到浸出时间时,加入去离子水定容;稀释后测定铝和杂质铁、硅的浓度,并对不同试验条件下各金属元素的浸出率进行计算分析。对优化条件下制备的铝酸钠熟料以及浸出渣进行 XRF 成分分析和 XRD 物相分析。碱烧结法提氧化铝工艺流程见图 1。

2 结果与讨论

2.1 工艺优化

烧结初始条件定为烧结时间 40 min、烧结温度 1 423 K、碱铝比 1.1、成型方式选用干压成型,烧结后保持一段时间冷却。单因素试验时,固定其中 3 个因素,只改变一个因素,考察单因素对杂质脱除以及氧化铝溶出率的影响。试验烧结产生的二氧化碳尾气可以用于提高原料热值,进一步降低能源消耗,剩余烟气经过湿法脱酸、除尘器等除尘步骤,达标之后进行排放。

将烧结后坯体用小型球磨机粉碎磨细,最后用去离子水将烧结后坯体中的氧化铝溶出。由于烧结反应使二次铝灰与碱反应生成铝酸钠、原硅酸钙、铁酸钠,设定较适宜的浸出条件,能使熟料中的铝酸钠进入溶液中,其他杂质转入沉淀,得以分离。查阅相关参考文献^[17],将浸出条件设定为浸出温度 350 K、浸出时间 1 h、液固比 4:1 (mL/g),使用加热磁力搅

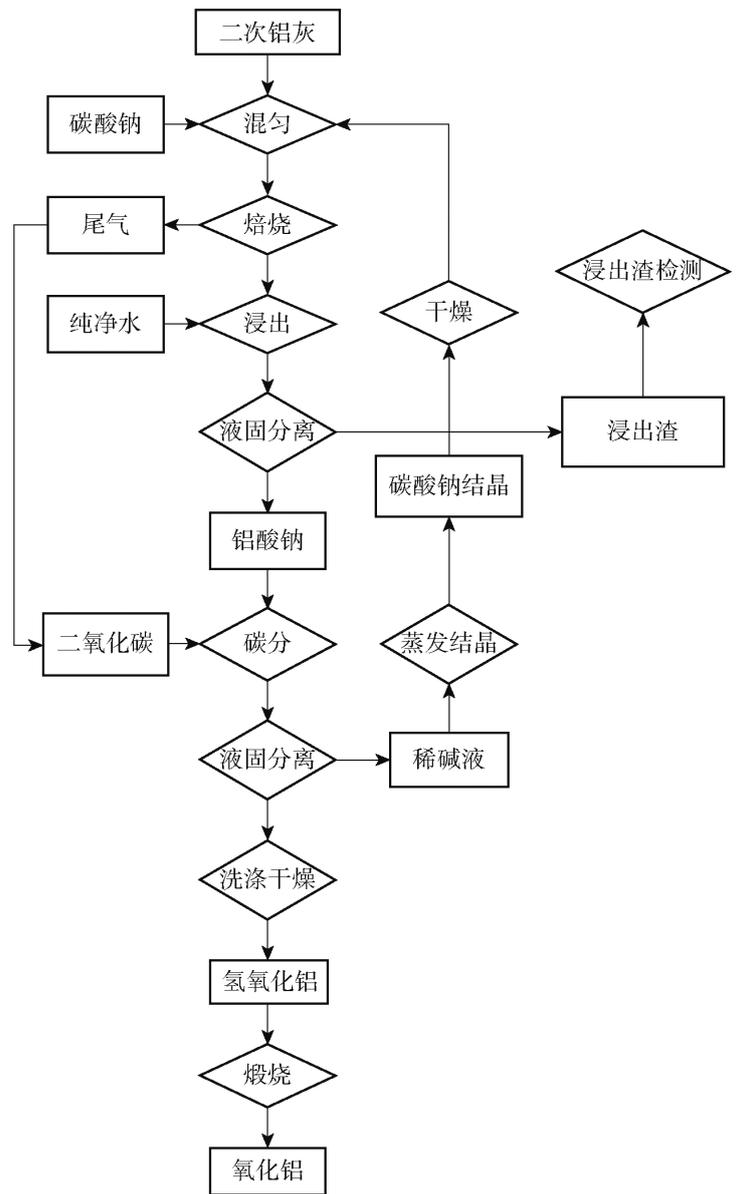


图 1 二次铝灰碱烧结法提氧化铝工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of alumina extraction by SAD and alkali sintering method

拌器进行搅拌,当达到浸出时间时取出,用真空抽滤机进行抽滤,浸出渣用热水洗涤至洗涤液 pH 呈中性;将浸出渣放入烘箱中于 378 K 下烘干 12 h,冷却后取出称重装袋。将二次铝灰原料和浸出渣进行碱熔消解后,用荧光分析仪测定其中铝和杂质成分的含量。

2.1.1 不同温度对二次铝灰中氮化铝脱除的影响

二次铝灰中氮化铝组分发生反分解应的温度在 1 073 K 左右,因此试验过程以 1 023 K 为参考温度,进行系列焙烧分析。

由图 2 可以看出,随着温度的升高,二次铝灰中的氮化铝不断降低,当烧结温度达到 1 323 K 之后,氮化铝的含量仅有 0.16%,为保证铝酸钠烧结质量,温度应定在 1 323 K 以上。当烧结温度达到

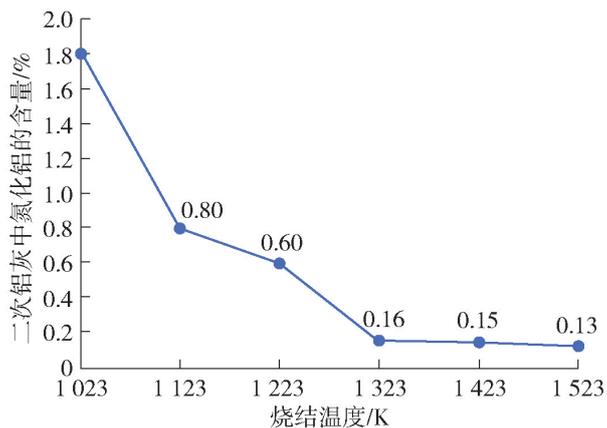


图2 二次铝灰中氮化铝在不同温度下分解情况

Fig.2 The decomposition of AlN in the SAD at different temperatures

1 423 K 之后,氮化铝已基本完全脱除,继续升温对氮化铝的脱除率将影响不大,且随着烧结温度的升高,碳酸钠熟料结块的现象就会越来越严重,并会产生更高的能耗。因此,综合各种因素,确定较适宜的烧结温度为 1 423 K。

2.1.2 碱铝比对各元素浸出率的影响

碱铝比是指 Na/Al 的摩尔质量比值。Na 以 Na₂CO₃ 计算,Al 以铝灰中铝元素计算。固定烧结温度为 1 423 K、时间为 40 min、选择干压成型的成型方式;浸出固液比 4:1、温度 350 K、时间 1 h,探究烧结试验中碱铝比(0.8 ~ 1.2)对 Al 和杂质 Fe、Si 浸出率的影响,结果如图 3 所示。

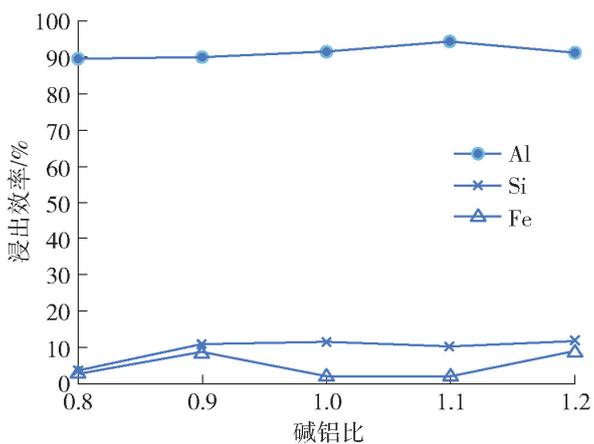


图3 碱铝比对各元素浸出率的影响

Fig.3 The influence of alkali-to-ash ratio on the leaching rate of each element

由图 3 可以看出,随着碱铝比的不断增加,Al 浸出率不断升高,当碱铝比为 1.1 时,Al 浸出率达到最高 94.2%,但碱铝比升高对杂质 Fe、Si 的浸出率影响不大。碱铝比为 1 时,Al 浸出率为 91.4%,

增加碳酸钠用量使碱铝比升高到 1.1 时,Al 浸出率也随之升高至 94.2%。虽然由烧结中的化学反应计算氧化铝与碳酸钠的理论摩尔比应为 1,但是由于二次铝灰中蕴含杂质,杂质元素会与碳酸钠发生化学反应,因此试验中消耗的碳酸钠比理论值略高。碱铝比继续增加,Al 浸出率不再上升,反而会降低,这种现象是因为大部分氧化铝已经反应,若再增加碱铝比,则会造成溶出的铝酸钠溶液中碱量太大加重后续处理的困难,此外,溶液中的铁酸钠极有可能会与铝酸钠发生反应生成难溶的金属复盐,使 Al 浸出率出现下降趋势。不利于水解制备氧化铝,因此碱铝比为 1.1 较佳。

2.1.3 烧结时间对氧化铝溶出率的影响

碱烧结过程中,烧结时间的变化对化学反应也有一定的影响。若烧结时间过短,反应进行不充分,影响氧化铝的回收,而烧结时间过长又会造成能量的损耗。在浸出条件不变的情况下固定碱铝比为 1.1、干压成型、烧结温度 1 423 K,在 10 ~ 60 min 范围内考察烧结时间对氧化铝溶出率的影响,结果如表 2 所示。

表2 烧结时间对氧化铝溶出率的影响

Table 2 Effect of sintering time on the dissolution rate of alumina

烧结时间/min	氧化铝溶出率/%
10	78.67
20	86.26
30	90.14
40	94.23
50	91.79
60	91.35

由表 2 可以看出,随着烧结反应的进行。10 ~ 40 min 时,随着烧结时间增加,氧化铝溶出率随之上升,并在 40 min 时,氧化铝溶出率达到最高 94.23%;继续增加烧结时间(40 ~ 60 min),氧化铝的溶出率反而有些许降低。这是由于在 40 min 之前,随着时间的延长,氧化铝与氢氧化钠的反应更加充分,此时铝酸钠熟料呈蓬松多孔状态,比表面积较大,易于溶出,因此氧化铝溶出率上升。但是若时间继续延长,烧结反应会造成熔融体增加,铝酸钠熟料的间隙会被液相填充,使样品结块严重,反应生成的铝酸钠熟料由于被杂质包覆,不利于熟料研磨及氧化铝溶出,所以最终烧结时间保持在 40 min 较佳。

为了更好了解试验制备的铝酸钠熟料的形貌以及氧化铝溶出率降低的原因,对铝酸钠进行 SEM 以及

EDS 分析,结果如图 4 所示。

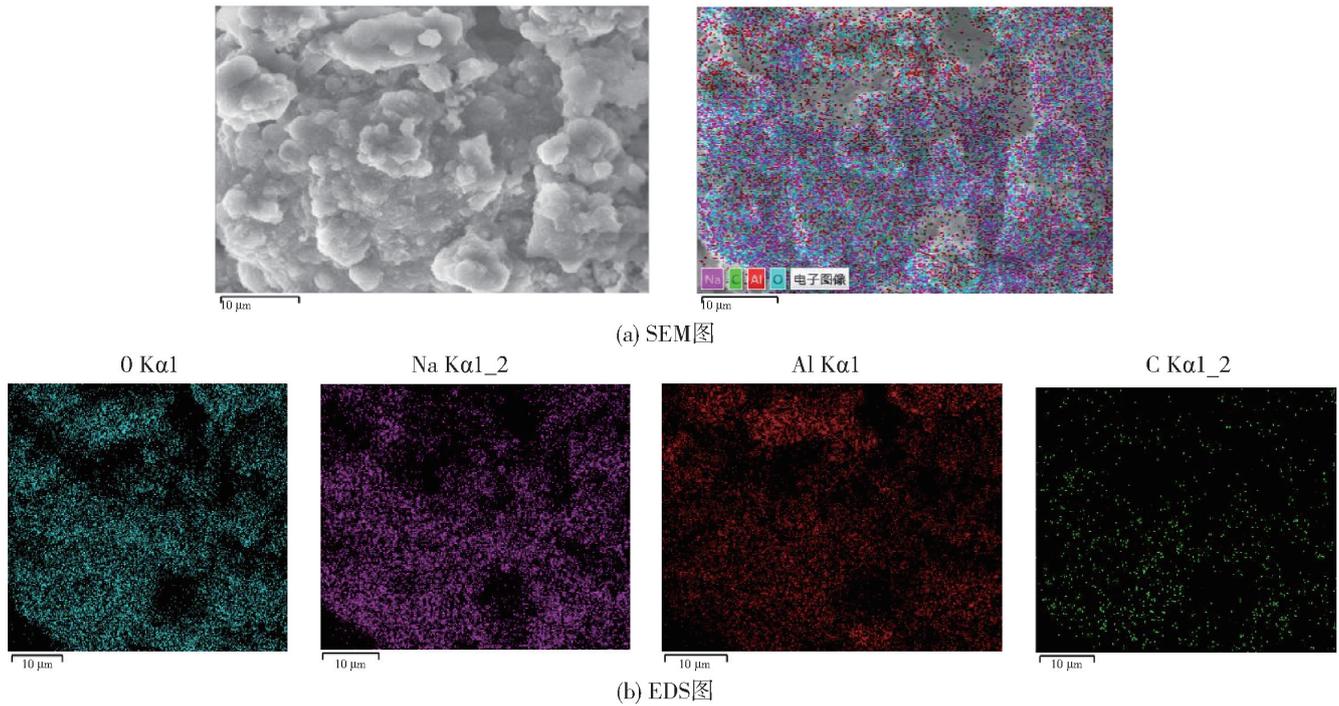


图 4 产物铝酸钠 SEM 图和 EDS 图

Fig. 4 The SEM and EDS plots of the sodium aluminate

2.1.4 成型方式对氧化铝溶出率的影响

按照上述最优试验条件,对搓球成型、压块和不压块三种类型的样品分别进行 3 次试验,对氧化铝溶出率指标进行对比分析,结果如表 3 所示。

表 3 成型方式对氧化铝溶出率的影响

Table 3 Effect of the molding mode on the dissolution rate of alumina %

成型方式	氧化铝溶出率			
	1	2	3	平均
搓球成型	92.4	91.6	91.8	91.93
干压成型	94.2	94.0	94.5	94.23
不成型	89.4	90.4	90.2	90.00

通过表 3 可知,干压成型的平均溶出率最高,搓球成型和不成型烧结之后的溶出率较低,这是由于

干压成型使其各组分接触充分,在高温熔融状态下可以更好地充分反应,搓球和不成型会使各组分间隙较大,导致反应不充分,最终造成溶出率较低。

2.2 碳酸钠熟料及浸出渣成分

2.2.1 二次铝灰铝酸钠熟料浸出渣成分分析

对优化条件下(碱铝比为 1.1,干压成型,烧结温度 1 423 K,烧结时间 40 min)制备的铝酸钠熟料和浸出渣进行 XRF 成分分析,结果如表 4 所示。二次铝灰经过碱烧法焙烧后,熟料的主要成分为 Al_2O_3 和 Na_2O , 分别占到 49.70% 和 28.06%, 熟料标准浸出后的残渣主要成分为 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 和 SiO_2 , 含量分别为 25.46%、20.27%、15.80% 和 10.29%。图 5 为二次铝灰碱烧结后的铝酸钠熟料样品,图 6 为二次铝灰碱烧结铝酸钠熟料浸出氧化铝后的浸出渣。

表 4 二次铝灰铝酸钠熟料及浸出渣成分

Table 4 Composition of SAD sodium aluminate clinker and leaching slag %

分析相	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	F	Cl	N
铝酸钠熟料	49.40	28.06	5.58	5.58	3.47	0.65	0.45	0.22	0.52	0.10	0.20
浸出渣	20.27	1.94	10.29	25.46	15.80	2.36	1.77	0.27	1.86	0.05	ND

熟料经过溶解浸出,N 含量在 1% 以下,残渣中

的杂质元素 N 含量基本检测不出;大部分氯化物在

高温烧结过程挥发到烟尘中,只有少量包裹在熟料中,浸出渣中 Cl 含量基本小于 0.05%,F 含量为 1.86%,渣中 F 主要是以难以浸出的氟化钙形式存在。试验过程中没有过多废水、废渣产生,减污降碳显著。相较于其他文献中相似工艺条件下的研究分析^[18],本文使用的工艺方法用碱量较少,对试验设备的腐蚀性较低,有利于工业生产。二次铝灰中 AlN 分解率较高,可达到 95% 以上,资源化后浸出渣的浸出毒性在 30 mg/L 以下,远低于国家标准规定的浓度限值 100 mg/L^[19]。



图 5 二次铝灰铝酸钠熟料

Fig.5 SAD sodium aluminate clinker



图 6 二次铝灰铝酸钠熟料浸出渣

Fig.6 SAD sodium aluminate clinker leeresidue

2.2.2 二次铝灰铝酸钠熟料及浸出渣物相分析

对二次铝灰原料在优化条件下制备的铝酸钠熟料以及浸出条件下制备的铝酸钠熟料浸出渣进行了 XRD 分析,如图 7、图 8 所示。

二次铝灰经过碱烧结反应后氮化铝的分解率可达到 95% 以上,而且该过程对杂质元素的去除也有良好作用,处理后得到的熟料主要物相为 NaAlO₂、MgO 和 CaF₂。烧结条件下二次铝灰中氮化铝转化为活性氧化铝和无毒的氮气;在化学分析结果中未发现金属铝的存在,说明在此优化条件下条件金属

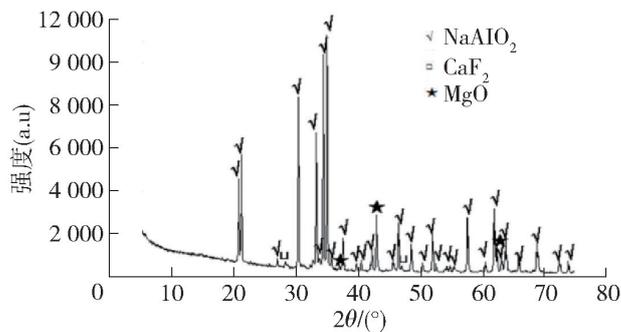


图 7 二次铝灰铝酸钠熟料 XRD 分析

Fig.7 XRD analysis of SAD sodium aluminate clinker

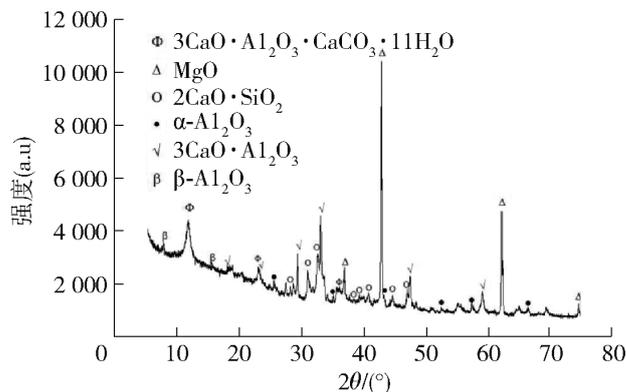


图 8 二次铝灰铝酸钠熟料浸出渣 XRD 分析

Fig.8 XRD analysis of SAD sodium aluminate clinker leeresidue

铝可以较为充分的转化成氧化铝;其中的氯化盐经过高温烧结发生挥发反应,可经尾气处理进行回收;经过脱氮烧结后,碳酸钠熟料中还含有可溶氟化盐固化反应生成的惰性 CaF₂,及少量杂质氧化镁。该铝酸钠熟料可供应给氧化铝厂使用或直接作为半成品销售。

熟料浸出渣的主要物相为 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O、MgO、NaAlO₂、2CaO·SiO₂ 和 α-Al₂O₃ 等,由浸出渣的成分分析可知,浸出渣中氧化镁含量较高,可以通过湿法和热还原法等分离和提取氧化镁,氧化镁可用于制造防火材料、耐火陶瓷、冶金工业中的冷却剂等;浸出渣中的 Na₂O 含量较少,且含有一定比例的硅钙渣,经过处理后可用于生产硅酸盐水泥、硅酸盐砂浆等,这些聚合材料具有良好的抗压、耐磨性,可广泛应用于建筑、工程和道路施工等领域^[20-22]。

3 结论

本研究采用碱烧结法从二次铝灰中回收氧化铝,考察了烧结温度、烧结时间、碱铝比和成型方式

等条件对杂质元素的去除和氧化铝溶出率的影响,得出以下主要结论。

1)在烧结温度 1 423 K、时间 40 min、碱铝比 1.1、干压成型的条件下,氧化铝的溶出率最大为 94.23%。与碱浸法相比本方法用碱量较少,与酸浸法相比该工艺提取氧化铝的溶出率更高,而且对试验设备的腐蚀性更低,有利于工业生产。

2)二次铝灰经过碱烧法焙烧后熟料的主要成分为 Al_2O_3 和 Na_2O , 分别占到 49.70% 和 28.06%, 可供应给氧化铝厂使用或直接作为半成品销售;熟料标准浸出后的残渣主要成分为 CaO 、 Al_2O_3 和 MgO , 含量分别为 25.46%、20.27% 和 15.80%, 主要物相为 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 、 MgO 、 NaAlO_2 、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。浸出渣经过脱碱、热处理等方法提取后可作为生产硅酸盐水泥、耐火材料的原料,应用于建筑、冶金工程等领域。

3)制备的铝酸钠熟料经过溶解浸出,N 含量在 1% 以下,残渣中的 N 含量基本测不出;Cl 含量基本小于 0.05%, F 含量为 1.86%, 渣中 F 主要是以难以浸出的氟化钙形式存在,浸出渣中 F 的浸出毒性在 30 mg/L 以下,远低于国家标准规定的浓度限值 100 mg/L。试验过程废水、废渣产生量较低,二次铝灰中 AlN 分解率达到 95% 以上,除杂效果明显,实现了二次铝灰脱氮固氟无害化处置,有较好的环境效益。

[参考文献]

[1] 李风亭, 孔涛, 李泽坤, 等. 铝灰行业对传统混凝剂行业的冲击分析[J]. 无机盐工业, 2022, 54(2): 1-5.
LI Fengting, KONG Tao, LI Zekun, et al. Impact analysis of aluminum slag industry on traditional coagulant industry [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(2): 1-5.

[2] 李远兵, 孙莉, 赵雷, 等. 铝灰的综合利用[J]. 中国有色金属, 2008(6): 63-67.
LI Yuanbing, SUN Li, ZHAO Lei, et al. Utilization of aluminum ash[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008(6): 63-67.

[3] 李泽坤, 李风亭. 二次铝灰资源化利用研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(8): 38-47.
LI Zekun, LI Fengting. Research progress on resource utilization of secondary aluminum ash [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(8): 38-47.

[4] 《国家危险废物名录(2021版)》常见问题解答[J]. 资源再生, 2020(12): 31-34.
FAQ of National Hazardous Waste List (2021 edition) [J]. Resource Recycling, 2020(12): 31-34.

[5] TANG P, CAI X, WANG H, et al. The working performance and mechanical strength of reactive powder concrete with the CO₂

curing method on the surface of secondary aluminum ash [J]. Coatings, 2023, 13(8): 1377.

[6] LI Y, YANG Y Y, QU G F, et al. Reuse of secondary aluminum ash: Study on removal of fluoride from industrial wastewater by mesoporous alumina modified with citric acid [J]. Environmental Technology & Innovation, 2022, 28: 102868.

[7] 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.
LEI Binghong, LIU Honghui, ZHANG Hongling, et al. Process mechanism of extracting aluminum from secondary aluminum ash by roasting with ammonium sulfate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1418-1429.

[8] 王鹏, 刘慧勇, 黄海, 等. 基于钾明矾结晶热解的粉煤灰酸法生产氧化铝[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(2): 509-519.
WANG Peng, LIU Huiyong, HUANG Hai, et al. Production of alumina by fly ash acid method based on crystallization pyrolysis of po-tassium alum [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(2): 509-519.

[9] 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(1): 93-102.

[10] 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 Xiaohong, LIU Shouxin, ZOU Meiqi, et al. Newtechnology of preparing nano-sized alumina by leachingaluminium ash [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(8): 52-54.

[11] 欧玉静, 李小龙, 智鹏阔, 等. 铝灰中 Al₂O₃ 的回收工艺[J]. 化工科技, 2018, 26(6): 31-36.
OU Yujing, LI Xiaolong, ZHI Pengkuo, et al. Recoveryprocess of alumina in aluminum ash [J]. Science&Technology in Chemical Industry, 2018, 26(6): 31-36.

[12] QU Y, LUO H J, GAO G L, et al. Two-step harmless treatment of secondary aluminum dross (SAD) by vacuum distillation and alkaline roasting [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2023, 25(2): 1130-1141.

[13] 李颜凌, 贺永东, 赵亿坤, 等. 高纯铝灰碱性焙烧提取铝研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(5): 128-131.
LI Yanling, HE Yongdong, ZHAO Yikun, et al. Study on extraction of aluminum by alkaline roasting of high purity aluminum ash [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(5): 128-131.

[14] REN C Z, WU S, WANG W L, et al. Recycling of hazardous and industrial solid waste as raw materials for preparing novel high-temperature-resistant sulfoaluminate-magnesia aluminum spinel cement [J]. Journal of Building Engineering, 2023, 64, 105550.

[15] 李雪倩, 申士富, 王玲, 等. 二次铝灰的焙烧特性和有害元素脱除研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(9): 69-74.
LI Xueqian, SHEN Shifu, WANG Ling, et al. Study on roasting characteristics and removal of harmful elements of secondary aluminum ash [J]. Nonferrous Metals (Smelting Part), 2020

- (9): 69–74.
- [16] 高宇, 刘万超, 庄凌云, 等. 二次铝灰资源综合利用制备氧化铝技术研究[J]. 轻金属, 2022(11): 16–20.
GAO Yu, LIU Wanchao, ZHUANG Lingyun, et al. Study on synthesis of alumina from secondary aluminum ash[J]. Light Metals, 2022(11): 16–20.
- [17] 吕晗. 铝灰高效脱毒提铝转化机理与资源化利用研究[D]. 北京科技大学, 2023.
LÜ Han. Study on transformation mechanism and resource utilization of aluminum ash with high efficiency for detoxification and extraction of aluminum [D]. University of Science and Technology Beijing, 2023.
- [18] 李小龙. 碱烧结法提纯铝灰中 α -氧化铝的工艺研究[D]. 兰州理工大学, 2019.
LI Xiaolong. Study on purification of α -alumina from aluminum ash by alkali sintering[D]. Lanzhou University of Technology, 2019.
- [19] 丁敏. 二次铝灰火法解毒与氧化铝清洁提取工艺研究[D]. 郑州大学, 2022.
DING Min. Study on the Detoxification and Clean Extraction of A-luminum from Secondary Aluminum Dross by Pyrogenic Process [D]. Zhengzhou University, 2021.
- [20] ZHOU G T, WANG Y L, QI T G, et al. Comprehensive Utilization of Al-Goethite-Containing Red Mud Treated Through Low-Temperature Sodium Salt-Assisted Roasting-Water Leaching [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8(2): 825–836.
- [21] 杨岗. 高铝粉煤灰低钙碱石灰熟料中铝酸钠的浸出研究[D]. 西安建筑科技大学, 2019.
YANG Gang. Study on the leaching of sodium aluminate from high alumina ash and low calcium alkali lime clinker [D]. Xi'an University of Architecture and Technology, 2019.
- [22] 路坊海, 柴洪云, 何海军, 等. 石膏-赤泥协同处理资源化利用[J]. 环境工程, 2024, 42(3): 156–163.
LU Fanghai, CHAI Hongyun, HE Haijun, et al. Resource utilization of gypsum-red mud collaborative treatment [J]. Environmental Engineering, 2024, 42(3): 156–163.

Study on alumina recovery in secondary aluminum ash by alkali sintering method

WU Yongfu^{1,5}, BAO Gaozhan^{1,5}, WANG Rixin², LIU Zhongxing^{1,5}, LIAN Yicheng³, LIU Yubao⁴

(1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. Institute of Applied Physics, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029, China;

3. Chinalco Environmental Protection and Energy Saving Group Co. Ltd., Beijing 102209, China;

4. State Key Laboratory of Research and Comprehensive Utilization of Rare Earth Resources, Baotou Rare Earth Research Institute, Baotou 014010, China;

5. Clean Extraction and Application of Light Rare Earth Inner Mongolia Autonomous Region Engineering Research Center, Baotou 014010, China)

Abstract: Secondary aluminum ash contains a large amount of alumina, aluminum and aluminum nitride, as well as some fluorides and chloride salts, which are hazardous wastes. At present, the commonly used aluminum recovery technologies, acid leaching method and alkali leaching method, have the problems of harsh process conditions, low recovery rate, high energy consumption, large material consumption and low added value of products. In this study, alkali sintering method was used to recover alumina from secondary aluminum ash. The effects of sintering temperature on aluminum nitride conversion, alkali aluminum ratio, sintering time and forming method on alumina recovery were investigated, and the main conclusions were obtained as follows. Under the experimental conditions of sintering temperature 1 423 K, sintering time 40 min, alkali to aluminum ratio 1.1 and dry pressing, the maximum dissolution rate of alumina is 94.23%. Through the analysis of the composition and phase of the leaching residue of sodium aluminate clinker of secondary aluminum ash, the main components of the clinker after calcination by alkali sintering method are Al_2O_3 and Na_2O , accounting for 49.70% and 28.06% respectively, and the main components of the residue after standard leaching of clinker are CaO , Al_2O_3 and MgO . The contents were 25.46%, 20.27% and 15.80%, respectively; The decomposition rate of AlN in secondary aluminum ash is higher, which can reach more than 95%, and the leaching toxicity of resource products is below 30 mg/L. In summary, this paper uses alkali sintering method for resource utilization of secondary aluminum ash, and realizes harmless treatment of secondary aluminum ash for nitrogen removal and fluorine fixation, which has the advantage of high utilization rate of environmentally friendly resources, and lays a theoretical foundation for subsequent large-scale industrialization.

Key words: secondary aluminum ash; denitrogenation; fluorine retention; aluminum recovery; alkali sintering method; harmless disposal; leaching toxicity; resource utilization