

引文格式:陈亚卓,刘彦君,石志强,等. 碱性焙烧技术回收脱盐铝灰中铝[J]. 中国有色冶金,2025,54(3):56-64.

CHEN Yazhuo, LIU Yanjun, SHI Zhiqiang, et al. Study on recovery of aluminum from desalted aluminum ash by alkaline roasting technology[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3): 56-64.

碱性焙烧技术回收脱盐铝灰中铝

陈亚卓^{1,2}, 刘彦君², 石志强³, 万瑞琪¹, 吴丹^{1,2}, 杨子良¹

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 中国矿业大学(北京), 北京 100083;

3. 云南文山铝业有限公司, 云南 文山 663000)

[摘要] 本研究以铝湿法处理过程产生的脱盐铝灰为试验原料,通过碱性焙烧技术对脱盐铝灰进行处理,生产可供电解铝使用的原料。首先从热力学角度分析了焙烧处理技术的理论可行性,探究了不同温度条件下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgAl_2O_4 与 Na_2CO_3 反应的吉布斯自由能,确定化学反应发生条件,并利用X射线粉末衍射技术对理论分析结果进行了验证。在此基础上,研究了 Na_2CO_3 用量、焙烧温度、焙烧时间对铝回收率的影响。结果表明:1 000℃以上,脱盐铝灰中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgAl_2O_4 均可与 Na_2CO_3 反应生成 NaAlO_2 ,在焙烧温度1 000℃、Al与 Na_2CO_3 质量比1:2、焙烧时间3.5 h的条件下,铝元素的回收率达到97.08%。碱性焙烧回收脱盐铝灰中的铝元素技术可行,不仅提升了脱盐铝灰的资源化利用价值,也实现了铝元素在铝行业内的循环利用。

[关键词] 铝冶炼; 脱盐铝灰; 铝回收; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 碱性焙烧; 危废资源化

[中图分类号] TF821; TF803 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0056-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.006

金属铝(Al)具有强度高、密度小、耐腐蚀等优良特性,是继钢铁之后的第二大金属材料^[1,2]。铝生产和使用过程,铝液与空气接触就会不可避免的生成铝渣^[3],铝渣中Al含量在40%以上。目前国内对铝渣的利用主要是通过炒灰回收Al,处理技术包括传统的热炒法^[4,5]和以研磨、筛分为主的冷炒法^[6]。铝灰是铝渣在炒灰过程回收金属铝后剩余的细灰部分,主要成分是氧化铝(Al_2O_3)、氮化铝(AlN)和少量Al,其他成分与铝渣产生过程中合金成分及使用的覆盖剂、造渣剂和精炼剂有关^[7-9]。铝灰成分复杂,治理困难,危害大,被列入《国家危险废物名录》,类别为HW48,代码为321-024-48^[10]。

随着Al及铝合金生产规模不断扩大,铝灰产量

也大幅增长,随之而来的是铝灰的处理问题。我国铝灰资源化利用技术尚不成熟,处置能力不足,近年来,大量的铝灰被直接掩埋或堆存,造成了一定的不良影响^[11-14],寻找经济有效的方法处理铝灰,已迫在眉睫。铝灰中的有效成分主要是铝元素,因此铝灰的资源化利用通常围绕铝元素展开,国内的铝灰处理工艺主要发展方向包括生产冶金辅料、净水剂、耐火材料、高铝水泥、水泥助剂等^[15-19]。此外,广东佛山等地的一些企业仅对铝灰进行高温烧结法或湿法解毒处理,产生的高铝料、脱盐铝灰交下游企业进一步利用处置^[20]。有研究者对铝灰进行了分离纯化,通过碱浸方式回收 Al_2O_3 ,但因铝灰中 Al_2O_3 难以溶出,回收率较低^[21]。参考电镀污泥、废催化剂、蚀刻污泥等固体废物的综合利用技术^[22-24],近年来,高温烧结和碱性浸出-高温烧结联用两种技术^[25,26]成为回收铝灰中铝元素的新思路。高温烧结法回收 Al_2O_3 是将铝灰以固定比例直接掺入到铝土矿中,在熟料窑中烧结为熟料。碱性浸出-高温烧结联用技术是先利用碱液对铝灰进行处理,液相

[收稿日期] 2024-11-28 [修订日期] 2025-01-08

[录用日期] 2025-01-12 [出版日期] 2025-06-01

[第一作者] 陈亚卓(2000—),女,河南南阳人,研究方向为有色金属固废资源化利用。

[基金项目] 国家重点研发计划项目“危险废物环境风险评估技术研究及平台建设”(2018YFC1902801)。

进入拜耳法生产线,溶出渣(脱盐铝灰)配入生石灰(CaO)、碳酸钠(Na₂CO₃)等在熟料窑中烧结为熟料^[26]。

高温烧结法或湿法解毒产生的高铝料、脱盐铝灰中的 Al 大部分以刚玉(α-Al₂O₃)形式存在,α-Al₂O₃ 又被称为惰性氧化铝,性质稳定,活性较低,难以与酸或碱性溶液发生反应^[27],不能直接进入拜耳法生产工艺流程,能否通过熟料窑烧结后返回铝工业循环利用也存在一定的争议^[28-30]。此外,现有研究多以物相分析结果作为铝元素回收率的表征手段^[31],不能准确反应实际工业应用效果。本文以脱盐铝灰、Na₂CO₃ 为原料,通过探究烧结过程中的反应行为系统研究了生产工艺技术的可行性,以氧化铝厂通用的浸出条件研究了物料配比、焙烧温度、焙烧时间和升温速率对铝回收率的影响,为铝灰在铝工业的循环利用提供了技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用脱盐铝灰来自云南某铝加工企业湿法处置过程。向铝灰中加入湿法处理过程中的强滤液(主要成分是质量分数为 15% 的氢氧化钠

(NaOH)),液固比(体积比)为 3:1,在 80 ℃ 下保温 1 h 后过滤,水洗滤渣至中性后在 100 ℃ 下干燥 12 h 再球磨过后得到的脱盐铝灰。脱盐铝灰粒度主要集中在 1~100 μm 之间,中位粒径为 5.45 μm。Al₂O₃ 粉末(分析纯,α 晶型占 95%),粒度为 80 nm;NaOH、Na₂CO₃ 试剂均为分析纯,试验用水为去离子水。

采用 X 荧光技术(XRF)和 X 射线衍射技术(XRD)检测了铝灰样品的化学组成(表 1)和物相组成(图 1)。XRF 分析显示,铝灰与脱盐铝灰中 Al₂O₃ 的含量基本相同,但脱盐铝灰中杂质氯(Cl)、氮(N)、氟(F)的含量小于铝灰。XRD 分析显示,铝灰的主要物相为 α-Al₂O₃、AlN、尖晶石(MgAl₂O₄)、冰晶石(Na₃AlF₆)等,脱盐铝灰的主要物相为 α-Al₂O₃、MgAl₂O₄ 等。由于 AlN、氯化钠(NaCl)和 Na₃AlF₆等在热碱中反应、溶解,导致上述物相的丰度太低,未能在脱盐铝灰中检出相关物相。

研究表明二氧化硅(SiO₂)、AlN 和 NaCl 的存在易造成铝灰利用过程出现制造材料性能不稳定,溶液酸碱度难以把控的弊端,因此采集脱盐铝灰作为焙烧原料。

表 1 铝灰化学成分(质量比)

Table 1 Phase composition of aluminum ash (mass percent)

%

分析样	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Cl	F	N	CaO	其他
铝灰	62.3	7.7	7.3	2.8	7.5	4.1	1.1	7.2
脱盐铝灰	61.8	10.9	5.2	0.9	4.4	0.8	3.1	12.9

1.2 试验步骤与计算分析方法

1.2.1 试验步骤

称取 10 g 过筛(100 目)的脱盐铝灰,按比例配入一定量的 Na₂CO₃ 并研磨混匀。将混匀后的物料置于尺寸为 100×30×20 mm 的刚玉坩埚中,气氛下在马弗炉中以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率升至预设温度并保持预定的时间以烧制熟料。熟料冷却至室温后,按 3:1 的液固比加入质量分数为 15% 的 NaOH 溶液,在 80 ℃ 的恒温水浴下保持 1 h,用水循环式真空泵抽滤进行固液分离得到浸出液。

1.2.2 分析方法

采用国标 HJ766—2015《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》对浸出液中铝浓度

进行检测;X 射线荧光光谱仪(布鲁克 波长色散型 S8 TIGER)分析脱盐铝灰的元素组成;X 射线衍射仪(布鲁克 D8 ADVANCE)分析脱盐铝灰和熟料的物相组成。

1.2.3 计算方法

1) 热力学计算

吉布斯自由能(ΔG^θ)是热力学中为判断化学反应过程进行方向而引入的热力学函数,一个反应是否能够发生,可以通过吉布斯自由能来判断,ΔG^θ 小于零说明该反应可以发生。用热力学计算软件 Factsage 8.3 计算了不同温度下反应的吉布斯自由能,其核心计算模块利用式(1)来计算系统在恒温、恒压条件下的 ΔG^θ。

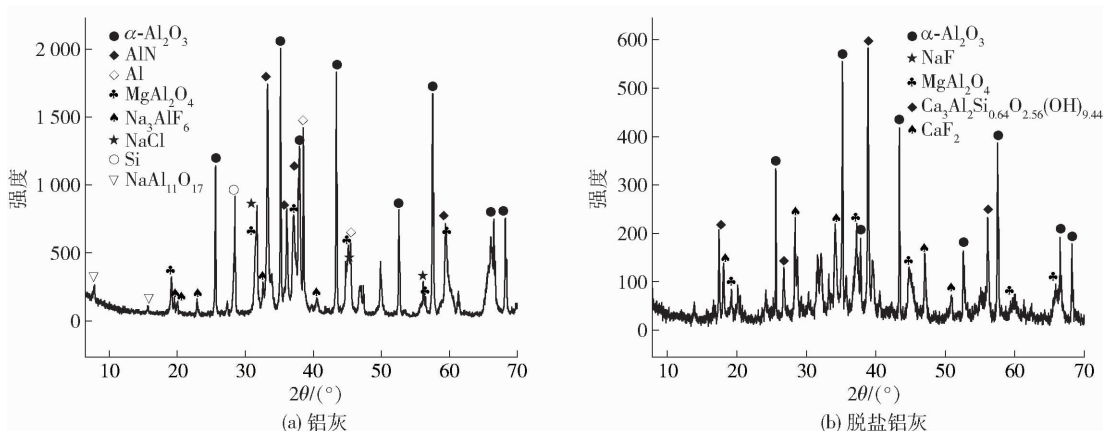


图1 铝灰样品 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of aluminum ash

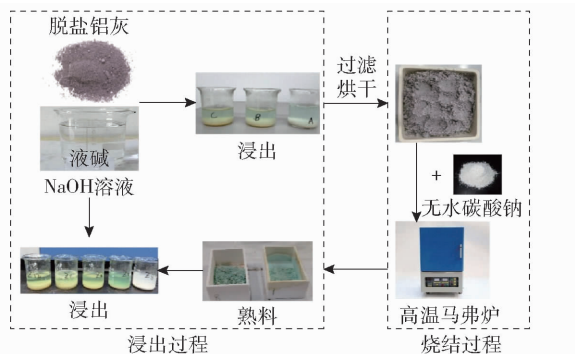


图2 试验过程示意图
Fig.2 Experimental process diagram

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (1)$$

式中: ΔH^θ 为温度 T 下的化学反应焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS^θ 为温度 T 下化学反应熵变, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K。

2) 铝元素回收率

根据浸出液中 Al 的浓度, 用式(2)求得铝元素的回收率:

$$R = \frac{\rho V}{mw} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为铝元素的回收率, %; ρ 为浸出液中铝的质量浓度, g/L ; V 为浸出液的体积, L; m 为铝灰的质量, g; w 为铝灰中铝元素的含量, %。

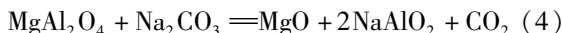
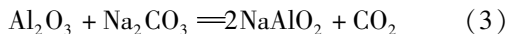
2 结果与讨论

2.1 热力学分析

热力学分析是根据物质化学反应的能量变化, 对各物质之间化学反应是否发生及进行程度做出判

断。本研究在 $400 \sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 应用物质自由焓函数法对铝灰及脱盐铝灰中的主要成分可能发生的化学反应进行热力学计算, 从热力学角度判断反应发生趋势。由章节 1.1 知脱盐铝灰中含铝物相主要含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 MgAl_2O_4 , 在碱性焙烧条件下可能会发生反应(3)~(4)。

通过 Factsage 8.3 的反应模块计算出不同温度下反应(3)~(4)的焓变、熵变及吉布斯自由能(表2)。图3可以看出, 在 $400 \sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 之间随着温度的升高, 反应(3)~(4)的 ΔG 越来越小, 说明升高温度有利于反应正向进行, 各反应的自发性随温度的升高而增强; 在相同温度下反应式(3)的 ΔG 小于(4), 说明温度相同时 Na_2CO_3 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的反应趋势大于与 MgAl_2O_4 反应; 反应(3)~(4)分别在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 后在热力学上才能自发正向进行, 说明温度在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 后 Na_2CO_3 开始与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应, 到达 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 后剩余 Na_2CO_3 才能与 MgAl_2O_4 反应, 脱盐铝灰中主要含铝化合物都在向铝酸钠(NaAlO_2)转化。可见, 焙烧温度和 Na_2CO_3 投加量在碱焙烧过程中起着至关重要的作用。该结果与魏杰^[32]等的研究结果一致, 证明了铝灰中主要含铝物相与 Na_2CO_3 反应生成 NaAlO_2 的趋势随着温度上升而增大。



2.2 不同焙烧条件对焙烧体系物相转变的影响

分别以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、脱盐铝灰为铝源, Na_2CO_3 为钠源, 研究了不同原料配比、温度、时间对焙烧体系的

表 2 热力学计算结果

Table 2 Thermodynamic calculation results				
反应式	温度/℃	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
式(3)	400	136.830	146.821	37.997
	500	130.941	138.714	23.694
	600	128.190	135.380	9.982
	700	124.455	131.340	-3.358
	800	119.726	126.723	-16.265
	900	84.734	95.745	-27.588
	1 000	79.866	91.761	-36.958
	1 100	75.293	88.302	-45.958
	1 200	71.011	85.291	-54.634
式(4)	400	160.184	140.594	65.543
	500	154.273	132.459	51.863
	600	151.441	129.026	38.782
	700	147.564	124.833	26.083
	800	142.636	120.021	13.835
	900	107.389	88.816	3.194
	1 000	102.215	84.582	-5.470
	1 100	97.287	80.855	-13.738
	1 200	92.607	77.564	-21.656

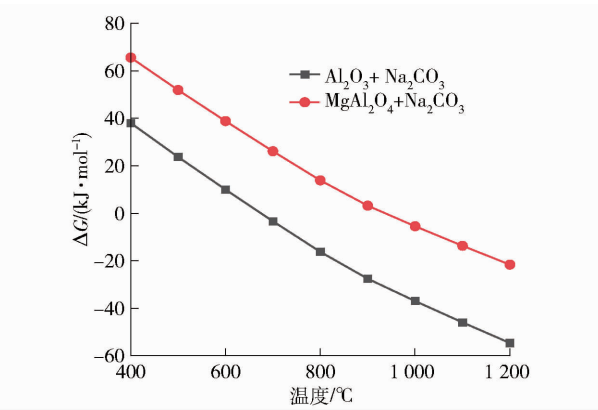


图 3 不同温度下各反应式的吉布斯自由能变化曲线图

Fig. 3 The Gibbs free energy of each reaction at different temperature

影响。

图 4 是在焙烧时间为 3.5 h、 $m(\text{Al}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 1:2、不同焙烧温度下标准物质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焙烧的 XRD 谱图,反映了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向目标产品 NaAlO_2 的转化效率。如图 4 所示,800 ℃ 时体系

中有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 存在, NaAlO_2 的特征峰强度低,面积小,说明在 800 ℃ 下 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 Na_2CO_3 反应程度小,生成 NaAlO_2 的量较少,与章节 2.1 的分析结果一致。900 ℃ 以上的焙烧体系 XRD 谱图相似,900 ~ 1 200 ℃ 时体系的主要物相为 NaAlO_2 ,随温度升高 NaAlO_2 的衍射峰强度增强,说明升高温度有利于反应(3)正向进行, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 Na_2CO_3 反应程度随着温度的升高而增大,进一步证明了章节 2.1 中的热力学分析结果。

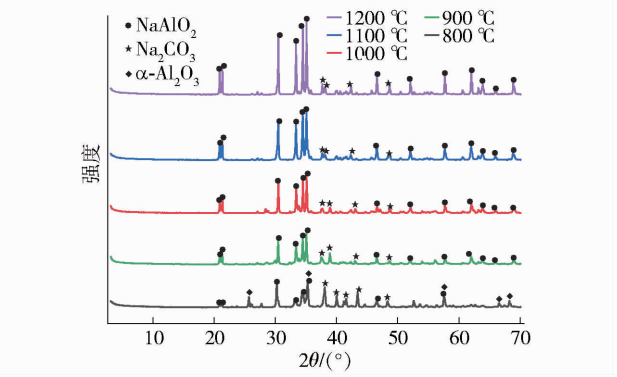


图 4 高纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在不同温度下焙烧的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ roasted at different temperatures

图 5 是焙烧时间为 3.5 h、 $m(\text{Al}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 1:2、焙烧温度为 1 000 ℃ 时高纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和脱盐铝灰分别与 Na_2CO_3 焙烧的 XRD 谱图,主要物相均为 NaAlO_2 。以高纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为标准样品,标准样品中 NaAlO_2 的衍射峰强度高于脱盐铝灰,且该温度下样品中均无 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 物相的存在,说明在该温度下反应(3)反应效果好,无 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 剩余,

相较于标准物质,脱盐铝灰的焙烧体系中另有 3% 的 MgO 和 7% 的 NaF , Na_2CO_3 含量基本相同, NaAlO_2 的含量较低可能是因为体系中杂质存在而导致相对含量下降。由前文 1.1 部分可知, NaF 和 MgAl_2O_4 存在于脱盐铝灰中, MgO 可能是 MgAl_2O_4 发生反应(4)产生,可见 1 000 ℃ 时反应(4)正向进行。

图 6 为相同时间(3.5 h)、相同温度(1 000 ℃)下不同 Na_2CO_3 用量的脱盐铝灰焙烧产物 XRD 谱图,可以看出主要物相均为 NaAlO_2 ,其衍射峰强度先上升后下降。在 Al 与 Na_2CO_3 质量比较高时没有 Na_2CO_3 衍射峰, Al 与 Na_2CO_3 质量比较低时存在

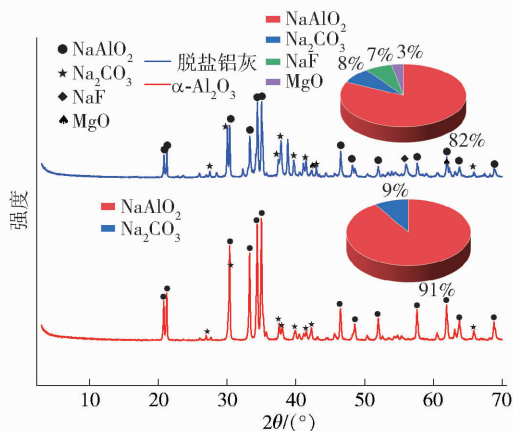


图5 不同样品在1000℃下焙烧产物XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of different samples roasted at 1000 °C

Na_2CO_3 的衍射峰,说明在焙烧过程中, Na_2CO_3 参与反应生成 NaAlO_2 。 $m(\text{Al}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 0.3:0.5 和 0.3:0.6 时 Na_2CO_3 全部反应没有剩余,其中前者体系中有微量硅铝铁石存在, $m(\text{Al}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 0.3:0.8 和 0.3:1 时 Na_2CO_3 过量有剩余,与理论计算结果一致。相较于其他比例的焙烧产物,Al 与 Na_2CO_3 质量比为 0.3:0.6 时, NaAlO_2 衍射峰强度最大,可能是因为该用量下式(3)(4)反应效果好,且没有剩余 Na_2CO_3 ,说明合适的碱灰比可以保证 NaAlO_2 含量最大化以及经济性,因此在试验过程中需确保 Na_2CO_3 的投加量。

图7为相同 Na_2CO_3 用量、相同温度(1000℃)下,不同焙烧时间的脱盐铝灰焙烧产物XRD图谱。由图7可以看出,焙烧体系主要物相是 NaAlO_2 ,有少量 NaF 存在。焙烧3.5h和5h时的 NaAlO_2 衍射峰强度明显高于焙烧1h和2h,焙烧时间达到3.5h后, NaAlO_2 衍射峰基本无变化,说明增加焙烧时间有助于铝相物质向 NaAlO_2 的转变,反应达到最佳状态后无需再焙烧。可见,焙烧时间对铝材料相变有一定的影响,需关注焙烧时间对化学反应完成度和产品相稳定性的影响。

图8为相同 Na_2CO_3 用量、相同时间(3.5h)下不同温度焙烧脱盐铝灰焙烧产物XRD图谱。由图8可以看出,在800℃和900℃时主要物相为 Na_2CO_3 , NaAlO_2 的衍射峰强度低、面积小,还有部分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 存在,说明800℃和900℃时脱盐铝灰中式(3)(4)反应效果差或不反应,进一步印证了2.1部

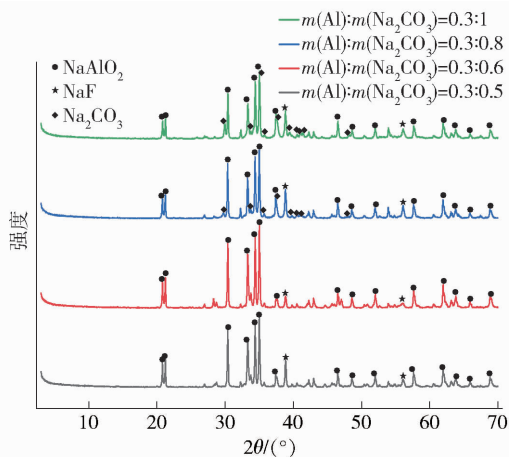


图6 不同 Na_2CO_3 用量下脱盐铝灰焙烧产物XRD谱图

Fig. 6 XRD patterns of desalted aluminum dross calcination under different Na_2CO_3 dosages

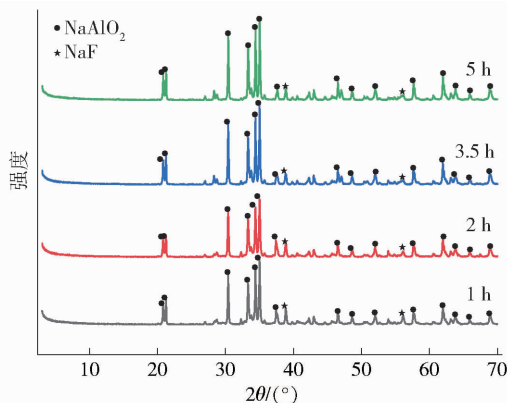


图7 不同焙烧时间下脱盐铝灰焙烧产物XRD谱图

Fig. 7 XRD patterns of desalted aluminum dross calcined at different roasting times

分的热力学分析结果。1000℃时焙烧体系的主要物相为 NaAlO_2 ,已无 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的存在,后随温度升高 NaAlO_2 衍射峰强度增强, Na_2CO_3 衍射峰强度减弱,说明反应(3)(4)随温度的升高呈正向促进趋势,与热力学分析结果一致,因此温度升高有利于脱盐铝灰中铝相物质向目标产品 NaAlO_2 转化。

2.3 焙烧条件对铝回收率的影响

通常情况,影响焙烧效果的主要因素有物料配比、焙烧温度、焙烧时间、升温速率、气氛等。气氛主要考虑氧气或者惰性气体气氛,本试验体系不涉及各物质的价态变化,气氛影响不大。因此,选择物料

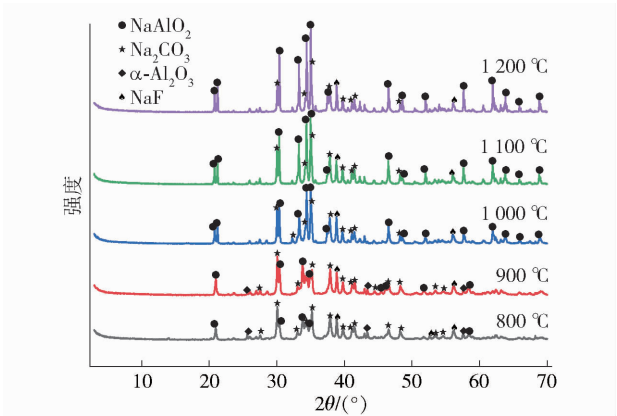


图 8 不同焙烧温度下脱盐铝灰焙烧的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD spectra of desalted aluminum ash after calcination at different roasting temperatures

配比、焙烧温度、焙烧时间和升温速率 4 个参数为研究对象,对最佳试验条件进行探索。

2. 3. 1 焙烧温度的影响

由图 9 可以看出,800 °C 时各样品的铝回收率均较低,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为标准物质作参考,进一步说明反应(3)在 800 °C 下反应微弱,体系中 NaAlO_2 含量较少,不易溶出,与热力学分析结果一致。800 °C 后标准物质的铝回收率随温度的升高而增大,1 200 °C 时达到 99.99%,证明在 800 ~ 1 200 °C 之间随着温度的升高,反应(3)正向反应的趋势增强,体系中 NaAlO_2 增多,铝回收率上升。

800 ~ 1 200 °C 之间脱盐铝灰的铝回收率大幅上升后趋近于稳定,在 1 000 °C 时最高,达到 92.71%,超过了标准物质,可能是因为脱盐铝灰中的尖晶石与碱反应增加了体系中 NaAlO_2 含量,说明该温度下脱盐铝灰浸出性能较好。1 000 °C 后脱盐铝灰的铝回收率略有下降可能是因为熟料在高温下出现团聚现象,焙烧过程中的液相通过气孔被填充,使熟料结构更紧密,致使铝的回收率下降^[32-33],标准物质的铝回收率没有下降可能是因为其焙烧体系单一,没有杂质包裹,团聚现象没有脱盐铝灰严重。上述试验结论表明脱盐铝灰的铝回收率与焙烧温度有关,但并不是温度越高回收率越大,因此选择 1 000 °C 为最佳焙烧温度。

2. 3. 2 焙烧时间的影响

由图 10 可以看出,随着时间的增加,各组样品的铝回收率均呈现先增加后下降的趋势。焙烧时间

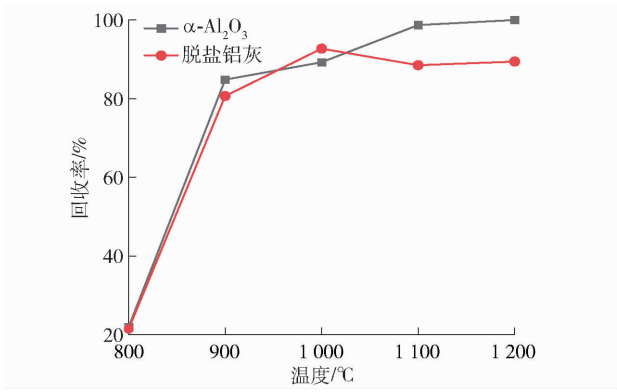


图 9 焙烧温度对铝回收率的影响

Fig. 9 Effect of roasting temperature on aluminum recovery rate

少于 2 h 时,各化学反应物之间不能够充分接触,反应不充分导致铝回收率率相对不高,增长较缓慢。随着焙烧时间的延长,熟料呈多孔状,各反应物直接接触的液相逐渐增多,增加其接触面积,固体 NaAlO_2 更易溶出从而使铝回收率升高,各组样品在 3.5 h 时达到最优,分别为 88.77%、97.08%、92.21%、92.32%。焙烧时间超过 3.5 h 后,熟料体系中孔隙被液相填充而导致其收缩更剧烈,同时固体 NaAlO_2 易被杂质物相包裹,使得物料结块严重,不利于熟料的转移和研磨,造成铝的回收率下降。

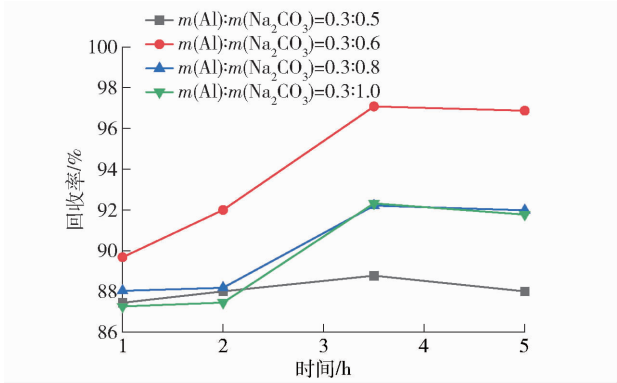


图 10 焙烧时间对铝回收率的影响

Fig. 10 Effect of roasting time on aluminum recovery rate

2. 3. 3 升温速率的影响

在焙烧温度 1 000 °C、焙烧时间 3.5 h、 $m(\text{Al}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 1:2 的条件下,考虑加热速率对脱盐铝灰中铝回收率的影响,结果如图 11 所示。可以看出,随着加热速率的增大,铝回收率均在 97% 左右,说明一定范围内增大升温速率不影响脱盐铝灰的铝

回收率。这与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的化学稳定性和物理形态的特殊性有关^[34], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与碱性物质的反应在达到高温后会充分进行,这一过程主要取决于最终温度和反应时间,而非升温速率,且此高温阶段的反应机制较为稳定^[35],升温速率的变化不会显著影响最终的回收效果。

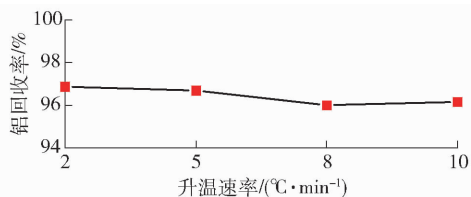


图 11 升温速率对铝回收率的影响

Fig. 11 Effect of heating rate on aluminum recovery

2.3.4 $m(\text{Al})/m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 的影响

由图 12 中可以看出,随着 Na_2CO_3 的投加,铝回收率呈现先上升后下降的趋势。在 $m(\text{Al}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 0.3:0.5 时,熔融态 Na_2CO_3 与脱盐铝灰未充分接触,铝回收率较低,后随着 Na_2CO_3 的投加,铝灰中的含铝物相与 Na_2CO_3 充分接触反应生成 NaAlO_2 。各组样品均在 $m(\text{Al}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 0.3:0.6 时达到最优值,分别为 89.68%、92%、97.08%、96.87%,此时脱盐铝灰中大部分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已与 Na_2CO_3 发生反应,若再投加 Na_2CO_3 ,会造成溶出的 NaAlO_2 溶液中碱量太大,不利于铝的溶出,且过量的 Na_2CO_3 与体系中其他杂质发生反应生成难溶或不溶的矿物,从而使铝回收率下降。因此,为最大化溶出铝化合物,提升铝回收率, Na_2CO_3 的投加量选择 $m(\text{Al}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 0.3:0.6 作为最佳投料比。

3 结论与展望

本研究以铝湿法处理过程产生的脱盐铝灰为试验原料,通过碱性焙烧技术对脱盐铝灰进行处理,实现了脱盐铝灰中铝的回收利用。结合热力学计算及试验验证,主要获得以下主要结论。

1) 脱盐铝灰中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 800 ℃ 时与 Na_2CO_3 反应生成 NaAlO_2 , 1 000 ℃ 时脱盐铝灰中 MgAl_2O_4 开始与 Na_2CO_3 反应生成 Na_2CO_3 , 在 1 000 ℃ 下体系内反应完成度达到最高。脱盐铝灰中的主要含铝化合物都在向 NaAlO_2 转化。

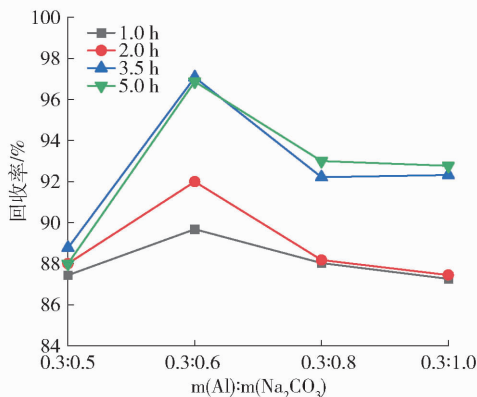


图 12 Al 和 Na_2CO_3 质量比对铝回收率的影响

Fig. 12 Effect of mass ratio of Al and Na_2CO_3 on aluminum recovery rate

2) XRD 分析结果表明,合适的碱灰比可以提高熟料中 NaAlO_2 含量; NaAlO_2 的生成量随焙烧温度升高、焙烧时间增长呈正向增长趋势,但会随温度、时间的增加增幅显著减缓并趋于稳定。

3) 试验表明,在焙烧温度 1 000 ℃、焙烧时间 3.5 h、 $m(\text{Al}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 1:2 的条件下,脱盐铝灰中铝元素回收率可达到 97%。

上述研究成果不仅可以解决铝灰的处置难题,节省危险废物处置成本,同时也对铝灰中的主要元素进行了回收利用,节省了原料成本,有助于推动行业实现循环经济发展,但由于时间和试验条件所限,长期工程实践的经济性、稳定性以及对下游赤泥等固体废物的影响等仍有待进一步跟踪分析。

[参考文献]

- [1] ANKUR S, ARUNABH M. On trending technologies of aluminum dross recycling: a review[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 171: 38–54.
- [2] DAS S, YIN W. The worldwide aluminum economy: The current state of the industry[J]. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2007, 59(11): 57–63.
- [3] YANG Q, LI Q, ZHANG G, et al. Investigation of leaching kinetics of aluminum extraction from secondary aluminum dross with use of hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 2019, 187: 158–167.
- [4] 余剑, 闫飞飞, 潘锋, 等. 铝工业危废铝灰的高效处置新技术[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(5): 25–33.
- [5] YU Jian, YAN Feifei, PAN Feng, et al. New technology of efficient disposal of aluminum ash in aluminum industry[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(5): 25–33.
- [5] 郑磊. 铝灰高效分离提取及循环利用研究[D]. 长沙: 中南大

- 学, 2010.
- ZHENG Lei. Research on high-efficiency separation, extraction and recycling of aluminum ash [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [6] 柴登鹏, 周云峰, 李昌林, 等. 铝灰综合回收利用的国内外技术现状及趋势[J]. 轻金属, 2015(6): 1-4.
- CHAI Dengpeng, ZHOU Yunfeng, LI Changlin, et al. Technology status and trend of comprehensive recycling of aluminum ash at home and abroad [J]. Light Metals, 2015(6): 1-4.
- [7] 李远兵, 孙莉, 赵雷, 等. 铝灰的综合利用[J]. 中国有色冶金, 2008, 37(6): 63-67.
- LI Yuanbing, SUN Li, ZHAO Lei, et al. Comprehensive utilization of aluminum ash [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008, 37(6): 63-67.
- [8] KUDYBA A, AKHTAR S, JOHANSEN I, et al. Aluminum recovery from white aluminum dross by a mechanically activated phase separation and remelting process [J]. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2021, 73: 2625-2634.
- [9] 袁亚, 俞小花, 谢刚, 等. 熔盐电解质体系及在制备铝合金中的研究进展[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(1): 24-33.
- YUAN Ya, YU Xiaohua, XIE Gang, et al. Research progress of molten salt electrolyte system and its application in the preparation of aluminum alloy [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(1): 24-33.
- [10] 中华人民共和国生态环境部. 生态环境部常务会议[EB/OL]. [2020/11/05]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/gtfwwrfz/>.
- [11] CALDER G, STARK T. Aluminum reactions and problems in municipal solid waste landfills [J]. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management. 2010, 14(4): 258-265.
- [12] XIE M, LV H, LU T, et al. Characteristic analysis of hazardous waste from aluminum reduction industry[J]. Light Metals 2020, 20(20): 1261-1266.
- [13] 李玲玲, 宋明, 靳强. 铝灰回收利用的研究进展[J]. 无机盐工业, 2018, 50(8): 6-10.
- LI Lingling, SONG Ming, JIN Qiang. Research progress of aluminum ash recovery and utilization [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(8): 6-10.
- [14] 刘颖, 张俊杰, 沈汉林, 等. 二次铝灰资源化研究进展[J]. 稀有金属, 2024, 48(2): 277-287.
- LIU Ying, ZHANG Junjie, SHEN Hanlin, et al. Research progress on recycling of secondary aluminum ash [J]. Rare Metals. 2024, 48(2): 277-287.
- [15] 张勇, 宗晨宇, 王钰婷, 等. 二氧化硅对二次铝灰烧结制备镁铝尖晶石材料性能的影响[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(3): 57-65.
- ZHANG Yong, ZONG Chenyu, WANG Yuting, et al. Effect of silica on properties of MG-Al spinel materials prepared by secondary alumina ash sintering [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(3): 57-65.
- [16] 易端端. 电解铝行业清洁生产技术研究[J]. 中国有色冶金, 2008(5): 35-37, 78.
- YI Duanduan. Research on clean production technology of electrolytic aluminum industry [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008(5): 35-37, 78.
- [17] ZHANG Yong, GUO Zhaozhui, WANG Shuo, et al. Sintering fabrication of gehlenite-alumina spinel composites by secondary aluminum dross [J]. the Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 2: 128-133.
- [18] 石家力, 叶子青, 李胜, 等. 铝灰制备聚合氯化铝的实验研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(5): 103-105.
- SHI Jiali, YE Ziqing, LI Sheng, et al. Experimental study on preparation of polyaluminum chloride from aluminum ash [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 39(5): 103-105.
- [19] FOO C, SALLEH M, YING K, et al. Mineralogy and thermal expansion study of mullite-based ceramics synthesized from coal fly ash and aluminum dross industrial wastes [J]. Ceramics International, 2019, 45(6): 7488-7494.
- [20] 刘定平, 陈爱桦, 张向阳, 等. 铝灰半干法水解脱氮研究[J]. 化工学报, 2023, 74(3): 1294-1302.
- LIU Dingping, CHEN Aihua, ZHANG Xiangyang, et al. Study on nitrogen removal from water by semi-dry process of aluminum ash [J]. Acta Chemologica Sinica, 2023, 74(3): 1294-1302.
- [21] TSAKIRIDIS P, OUSTADAKIS P, AGATZINI-LEONARDOU S. Aluminium recovery during black dross hydrothermal treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(1-2): 23-32.
- [22] 周雪. 电镀污泥的焙烧浸出实验研究[D]. 西安建筑科技大学, 2015.
- ZHOU Xue. Experimental study on roasting and leaching of electroplating sludge [D]. Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.
- [23] 张宏哲. 催化裂化废催化剂综合利用技术[J]. 化工进展, 2016, 35(S2): 358-362.
- ZHANG Hongzhe. Comprehensive utilization technology of waste catalyst in catalytic cracking [J]. Chemical Industry Progress, 2016, 35(S2): 358-362.
- [24] 严海军, 周玉娟, 徐斌, 等. 废 Pd/Al₂O₃ 催化剂综合回收钯研究[J]. 矿产综合利用, 2020, (1): 16-24.
- YAN Haijun, ZHOU Yujuan, XU Bin, et al. Study on comprehensive recovery of palladium from waste Pd/Al₂O₃ catalyst [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2020, (1): 16-24.
- [25] JIE W, ZHANWEI L, HENGWEI Y, et al. Study on separation of N, F and Al from hazardous aluminum dross by alkaline roasting[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2023, 25(4): 2485-2497.
- [26] 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.
- [27] 汪永清, 汪锦明, 施群, 等. α - Al_2O_3 微滤膜耐酸碱腐蚀性研究[J]. 陶瓷学报, 2010, 31(2): 213–217.
- WANG Yongqing, WANG Jinming, SHI Qun, et al. Study on acid and alkali corrosion resistance of α - Al_2O_3 microfiltration membrane [J]. Journal of Ceramics, 2010, 31(2): 213–217.
- [28] 郭学益, 李菲, 田庆华, 等. 二次铝灰低温碱性熔炼研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(3): 809–814.
- GUO Xueyi, LI Fei, TIAN Qinghua et al. Research on Low temperature alkaline smelting of secondary aluminum ash [J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2012, 43(3): 809–814.
- [29] 高宇, 刘万超, 庄凌云, 等. 二次铝灰资源综合利用制备氧化铝铝技术研究[J]. 轻金属, 2022(11): 16–20.
- GAO Yu, LIU Wanchao, ZHUANG Lingyun, et al. Study on synthesis of alumina by comprehensive utilization of secondary alumina ash resources[J]. Light Metals, 2022, (11): 16–20.
- [30] 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 Yujing, LI Xiaolong, ZHI Pengkuo, et al. Recovery process of Al_2O_3 in aluminum ash [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2018, 26(6): 31–36.
- [31] 王侠前. 氧化铝炉窑协同处理二次铝灰的研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2021, 49(3): 58–63.
- WANG Xiaqian. Study on Co-treatment of secondary aluminum ash by alumina furnace [J]. Metal Materials and Metallurgical Engineering, 2021, 49(3): 58–63.
- [32] 魏杰. 铝灰资源化利用的基础研究[D]. 昆明理工大学, 2022.
- WEI Jie. Basic research on resource utilization of aluminum ash [D]. Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [33] 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.
- LU Han. Research 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.
- [34] 刘勇, 陈晓银. 氧化铝热稳定性的研究进展[J]. 化学通报, 2001(2): 65–70.
- LIU Yong, CHEN Xiaoyin. Research progress on thermal stability of alumina [J]. Chinese Chemical Bulletin, 2001(2): 65–70.
- [35] JANAK Tiwari, FENG Tianli. Accurate prediction of thermal conductivity of Al_2O_3 at ultrahigh temperatures [J]. Physical Review B, 109(7): 075201.

Study on recovery of aluminum from desalted aluminum ash by alkaline roasting technology

CHEN Yazhuo, LIU Yanjun, SHI Zhiqiang, WAN Ruiqi, WU Dan, YANG Ziliang

(1. Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;

2. China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;

3. Yunnan Wenshan Aluminum Co., Ltd., Wenshan 663000, China)

Abstract: The desalted aluminum ash produced by the wet aluminum process is used as experimental raw materials. Alkaline roasting technology is used to treat the desalted aluminum ash to produce raw materials for electrolytic aluminum, improving the recycling value of the desalted aluminum ash, and realising the recycling of aluminum in the aluminum industry. Firstly, the theoretical feasibility of roasting treatment technology was analyzed from the perspective of thermodynamics, and the change of Gibbs free energy of α - Al_2O_3 , MgAl_2O_4 and Na_2CO_3 reactions under different temperature conditions was investigated to determine whether chemical reactions occurred and the conditions of occurrence. The theoretical analysis results were verified experimentally by X-ray powder diffraction technology. On this basis, the effects of Na_2CO_3 dosage, roasting temperature and roasting time on aluminum recovery were studied. The results show that α - Al_2O_3 , MgAl_2O_4 and Na_2CO_3 in desalted aluminum ash can react with Na_2CO_3 to produce sodium aluminate above 1 000 °C. Under the experimental conditions of roasting temperature at 1 000 °C, mass ratio of Al: Na_2CO_3 at 1:2 and roasting time at 3.5 h, the highest recovery rate of aluminum can reach 97.08%. It is feasible to recover aluminum from desalted aluminum ash by alkaline roasting, which is an effective way to recycle aluminum ash.

Key words: Aluminium smelting; desalted aluminum ash; aluminum recovery; α - Al_2O_3 ; alkaline roasting; hazardous waste recycling