

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.09.001

# 我国铝工业固危废资源化利用现状及发展趋势

刘风琴<sup>1</sup>, 李劫<sup>2</sup>, 陈开斌<sup>3</sup>, 李荣斌<sup>1</sup>, 谢明壮<sup>1</sup>, 刘桂华<sup>2</sup>, 赵洪亮<sup>1</sup>

1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083;
2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
3. 中铝郑州有色金属研究院有限公司, 郑州 450041)

**摘要:** 系统梳理了我国铝工业大宗固危废赤泥、铝灰、电解槽大修渣、阳极炭渣的产排情况及对环境的危害, 总结了当前各种固危废资源化利用的技术研发和工业化应用的现状, 剖析了当前固危废资源化利用中存在的主要问题, 指出了我国铝工业固危废安全治理及资源化利用技术的研究及发展趋势。

**关键词:** 铝工业; 固危废; 资源化利用; 赤泥; 铝灰; 铝电解废渣

中图分类号: TF822

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)09-0001-13

## Current Situation and Technology Development Trend of Resource Utilization for Solid Hazardous Waste in Aluminum Industry in China

LIU Fengqin<sup>1</sup>, LI Jie<sup>2</sup>, CHEN Kaibin<sup>3</sup>, LI Rongbin<sup>1</sup>,  
XIE Mingzhuang<sup>1</sup>, LIU Guihua<sup>2</sup>, ZHAO Hongliang<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. College of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., Ltd. of CHINALCO, Zhengzhou 450041, China)

**Abstract:** The production and disposal status of solid and hazardous waste in aluminum industry of China, such as red mud, aluminum dross, spent potlining and anode carbon slags, and their harm to the environment were systematically reviewed. The current status of research and development and industrial application of various kinds of solid and hazardous waste resources utilization in the industry were summarized. The main problems existing in resource utilization of solid hazardous waste in China's aluminum industry were analyzed, and the research and development trend of safety management and resource utilization technology of solid hazardous waste in aluminum industry in China were pointed out.

**Key words:** aluminum industry; solid and hazardous waste; resource utilization; red mud; aluminum dross; spent potlining

金属铝因具有导电性好、易加工、塑性好等优良的特性, 被广泛应用于航空航天、交通运输、机械制造、电子电器、电力工业和建筑工业等领域, 产业关联度高, 是支撑我国经济快速发展的第一大有色金属

属。同时铝也是绿色可再生的循环金属, 在回收利用过程中, 铝再生的能源消耗仅为原铝生产的5%。在当前“双碳”战略背景下, 绿色低碳铝的应用前景十分广阔, 极大提升铝工业的竞争力。因金属铝密

收稿日期: 2024-06-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52274346); 中国工程院战略研究与咨询项目(2022-XY-143)

作者简介: 刘风琴(1962-), 女, 教授, 博士生导师

度小,耐腐蚀性优良,目前在太阳能光伏、风能发电、新能源汽车轻量化等新兴领域的用量持续增长。我国是全球规模最大的铝生产国和消费国,2023年氧化铝产量达到8 227万t<sup>[1]</sup>,同比增长1.4%;电解铝产量4 159万t<sup>[2]</sup>,同比增长3.7%;各种铝制品产量6 303万t<sup>[3]</sup>,同比增长5.7%。生产氧化铝所用的大宗原料铝土矿进口量超过1.4亿t<sup>[4]</sup>,同比增长12.9%。经过近20年的快速发展,我国铝生产技术整体上已处于世界先进水平,拥有完整的铝产业链和较强的市场竞争力,能够为国民经济及新兴产业的发展提供强有力的支撑。

随着铝工业规模的持续扩大,生产运行环境与条件显著变化。我国每年生产全球60%左右的氧化铝、电解铝及铝制品,同时产生大量的固体或危险固体废弃物。我国氧化铝行业累计排放的赤泥约13亿t;铝电解、铝加工行业排放的大修渣、铝灰渣、阳极炭渣也达上千万吨。且每年还会新排放1亿多吨赤泥、百万吨的大修渣、铝灰渣、阳极炭渣。这些固危废都兼具资源、污染的双重属性,已经成为我国铝工业绿色可持续发展的卡脖子难题。

当前,我国经济社会发展已进入加快绿色化、低碳化的高质量发展阶段,美丽中国建设被摆在强国建设、民族复兴的突出位置。牢固树立和践行绿水青山就是金山银山的理念,站在人与自然和谐共生的高度谋划发展,国家政策持续加码加快推进工业固危废的处置和综合利用。2010年以来,国家各部门就陆续发布了有关赤泥综合利用的相关政策<sup>[5-6]</sup>,持续推动赤泥的处置和综合利用,但要兼顾工艺技术绿色低碳及经济效益,大规模资源化利用难度极大,赤泥综合利用率一直偏低。2021年中国有色金属协会为了加快实现赤泥资源化利用的步伐,成立了赤泥综合利用推进办公室,有力地推动了赤泥资源化利用技术的开发。2022年初,工信部、生态环境部等八部门印发的《关于加快推动工业资源综合利用的实施方案》<sup>[7]</sup>中明确要求,到2025年力争大宗工业固废综合利用率达到57%,赤泥综合利用水平有效提高。

同时,国家对铝电解大修渣和阳极炭渣、铝灰渣等危废的安全处置和资源化利用十分重视,新修订了《固体废物污染环境防治法》和《国家危险废物名录》并得到实施,加大了对无资质单位处置危废的处罚力度;2016年把铝电解3种危废列为危险固废,2021年把铝灰渣细分为3种并分别列为危险固废(大

修渣 HW48:321-023-48;铝灰 HW48:321-024-48、321-026-48、321-034-48;阳极炭渣 HW48:321-025-48)。同时设立多项国家重点研发计划,还通过国家自然科学基金和省区市重点项目等多渠道的科技项目,提供了近亿元的经费支持。通过高校、科研院所和企业的产学研用合作,成功研发了一批经济可行的关键技术,部分技术实现了大规模工业应用。特别是在铝灰渣资源化利用方面,成功开发多项产业化应用技术,已基本在全国范围内推广应用。

本文系统梳理了我国铝工业产生的赤泥、铝灰渣、大修渣和阳极炭渣等固危废产排情况及对环境的影响,总结了近几年我国开发成功的多项固危废资源化利用的技术及工业化应用现状,剖析了当前铝工业固危废安全处置及资源利用发展中存在的主要问题,最后对我国铝工业固危废安全治理及资源化利用技术的研究和发展方向进行了展望。

## 1 铝工业固危废排放及对环境的影响

### 1.1 赤泥

赤泥是氧化铝生产过程中排放的强碱性副产物,是氧化铝工业典型大宗固废<sup>[8]</sup>。通常情况下,每生产1t氧化铝产生1.0~2.0t赤泥,据统计,2023年总排放量约1.07亿t,截至2023年累积堆存量超过13亿t,占地超过2.67万公顷(40万亩)。大量堆存的赤泥不仅占用大量可耕用土地,易使土壤碱化、污染地表及地下水源,还存在溃坝风险,给生态环境带来严重的影响。

目前我国主要采用拜耳法生产氧化铝,赤泥的化学成分和物相组成复杂,且随原料和生产工艺的不同而存在较大的差异。由于近年来国内铝土矿资源量匮乏、品位劣化,我国各大氧化铝厂使用进口铝土矿的比例不断增加<sup>[9]</sup>。采用不同铝土矿生产氧化铝后排放的赤泥成分变化更加趋于复杂(表1)。除此之外,还含有钛、钪等有价金属元素。

我国产出赤泥的分布与氧化铝厂分布基本一致,主要集中在山东、山西、河南、广西、贵州、云南、重庆和河北等。其中,山东地区氧化铝厂全部采用进口铝土矿(以铁含量高的几内亚矿为主),排放赤泥大部分为高铁赤泥( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 45\%$ ),年排放量超4 000万t,占全国赤泥排放量的37.4%;广西、贵州和云南等地主要采用当地国产一水硬铝石矿,少数氧化铝厂采用进口矿,赤泥中含大量氧化钙,年排放量合计达3 000万t,合计占比28.0%;山西、河南等地氧化铝厂采用国产矿和进口矿,其中采用国产矿

的氧化铝厂赤泥铁含量偏低且含大量氧化钙,年排放量合计超3 000万t,合计占比28.0%;此外河北和

重庆等地氧化铝厂均采用进口矿,年产约700万t高铁赤泥。

表1 不同铝土矿拜耳法赤泥化学成分

Table 1 Chemical compositions of red mud by the Bayer process for different bauxites

序号	成分	进口矿				国产矿				/%
		几内亚	巴西	澳大利亚	马来西亚	广西	河南	山西	贵州	
		1	SiO <sub>2</sub>	6.25	16.98	11.66	8.38	6.85	21.80	
2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.14	42.84	40.11	52.61	31.26	11.83	11.60	20.93	
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.18	17.19	22.49	13.47	9.35	24.86	25.60	18.83	
4	TiO <sub>2</sub>	5.79	4.59	5.97	9.66	6.19	5.60	3.94	4.38	
5	Na <sub>2</sub> O	2.28	8.80	5.74	5.17	4.84	7.12	10.36	4.17	
6	CaO	—	—	—	—	12.42	16.18	12.15	20.41	
	烧失量	9.77	9.89	8.43	8.68	11.08	10.84	15.69	11.73	

## 1.2 铝灰渣

铝灰渣产生于原铝熔铸、铝产品加工和铝合金再生过程中,是铝渣、铝灰和铝渣灰混合物的统称。铝灰渣因生产工艺的不同会带入不同的物质,如电解槽的电解质、铸造的合金元素、添加剂、熔铝烟气粉尘等,成分相当复杂<sup>[10-12]</sup>。

我国作为世界第一大的原铝和再生铝生产国,每年会排放大量的铝灰渣。据估算,原铝熔铸、铝产品加工和铝合金再生过程中每吨铝产生的铝灰渣分别为6~8、20~50和80~100 kg,全国铝灰渣年产生量约400万t。我国处理铝灰渣的企业较多,主要分布于河南、河北、环渤海、长三角、川渝和两广等地。此外,在内蒙古、山西、宁夏、安徽、江西、贵州等

地也有分布。表2列出了几种典型铝灰(包括含铝电解铝灰和铝合金/再生铝灰)的化学成分分析结果。由表2中数据可知,铝灰中Al、O、N、F、Cl等元素含量较高,还含有Fe、Zn、Ni、Na、K、Ti等多种金属元素。铝灰渣中含有大量有害物质氮化铝(AlN)和可溶性氟化物,AlN与水反应产生刺激性氨气(NH<sub>3</sub>),可溶性氟盐造成土壤和地下水氟污染,环境污染严重。同时,铝灰渣中还含有大量金属铝和氧化铝,具有较高回收价值。因此铝灰渣具有资源和危害的双重属性。在新时代国家重大战略背景下,绿色、低碳、资源循环利用是铝工业重要的发展方向,亟需开发铝灰渣低碳绿色安全处置及资源化利用技术。

表2 典型铝灰化学成分

Table 2 Chemical compositions of typical aluminum dross

元素	铝电解铝灰			铝合金灰/再生铝灰			/%
	河南某厂	山东某厂	广西某厂	广西铝变形灰	广西铝铸造灰	河北混合铝灰	
Al	40.68	37.18	41.87	40.08	36.55	39.43	
O	34.53	39.3	39.3	40.81	38.8	40.14	
N	7.72	7.44	3.29	5.40	5.52	3.67	
Si	2.22	1.97	1.87	2.57	3.93	5.69	
Fe	0.37	0.73	1.71	1.88	1.65	0.52	
Ca	2.69	1.63	1.22	0.66	0.99	1.19	
Cl	2.06	3.04	2.73	3.39	3.98	2.64	
全F	4.12	2.31	1.91	0.30	0.24	0.69	
可溶F*	224.3	199.1	133.1	23.0	7.3	12.8	
S	0.06	0.19	0.33	0.07	0.02	0.07	
Na	2.72	1.31	1.84	1.55	2.52	1.41	
K	0.57	0.39	0.49	0.14	0.92	0.34	
Mg	1.55	2.97	2.89	2.30	3.96	2.75	
Ti	—	0.47	0.32	0.21	0.38	0.64	
Zn	—	0.03	—	—	—	0.11	
Mn	—	0.04	0.06	0.12	0.17	—	
Ni	0.004	—	—	0.001	—	0.003	
Cu	0.03	0.02	—	0.16	0.38	0.52	
Cr	—	0.47	0.32	0.05	—	—	

注:\*单位为mg/L。

### 1.3 大修渣与阳极炭渣

铝电解大修渣产生于金属铝电解生产过程,据估算每生产1 t原铝会产生大修渣20~30 kg,年排放量约100万t。大修渣物相种类、化学成分非常复杂<sup>[13]</sup>,含有50%左右的渗入大量电解质、氟化钠、金属铝/钠化合物的阴极炭块,40%左右的干粉防渗料、耐火材料与电解质氟盐组成的混合物,还有少量被电解质侵蚀的氮化铝结合碳化硅砖,资源化利用难度非常大。由于含有大量的可溶性氟盐和毒性物质氟化物,随意排放或处理不当时,会对当地生态环境造成严重的破坏,对人体健康造成严重威胁。

铝电解阳极炭渣主要成分是电解质和炭粒,通常含有50%~60%的电解质、40%~50%的炭粒。部分阳极质量较差的铝厂每生产1 t原铝会产生阳极炭渣8~12 kg,全国年排放总量约20万t。阳极炭渣含有大量电解质,氟含量超标且渣量大,就地堆存会导致土壤和地下水污染,破坏生态环境,同时也会造成氟化盐和炭素资源的浪费。国家严格禁止弃置或露天堆存,要求电解铝生产企业在厂内进行无害化处理或者委托具有危险废物处理资质的单位处理。

大修渣和阳极炭渣排放量、分布基本与国内铝电解厂分布一致,主要分布于山东、新疆、内蒙古、云南、河南、甘肃、青海、宁夏、贵州等。其中山东大修渣和阳极炭渣年排放量约占全国总排放量的20%,新疆和内蒙古各占约15%;此外,因近年来铝电解产能置换和转移政策的实施,云南电解铝产能增加,导致大修渣和阳极炭渣的年排放量增加,占比达到12%。

## 2 铝工业固危废资源化利用技术及工业应用现状

### 2.1 赤泥

目前我国绝大部分氧化铝厂的赤泥采用赤泥大坝的方式进行干法堆存。由于赤泥中含有多种可再

生利用的金属氧化物,与钢铁、建材、环保等领域结合实现资源化、规模化利用一直是重点发展方向<sup>[14-19]</sup>。国外赤泥处理的主要技术是:赤泥堆场闭库后的绿化及复垦,利用窑炉排放的CO<sub>2</sub>中和碱性赤泥等;个别铝业公司进行了赤泥用于制取水泥以及提铁、钪的试验研究<sup>[20-21]</sup>。国内对赤泥资源化利用技术的研究和探索很多,其中高铁赤泥选铁、赤泥做路基、矿坑充填材料和掺烧生产水泥等技术获得较多的工程化应用(或示范)。统计数据显示,目前我国赤泥的综合利用量超过1 000万t、利用率达到9.8%<sup>[22]</sup>。

#### 2.1.1 赤泥选铁

近十年,我国多家氧化铝厂大量使用进口铝土矿,特别是沿海的山东、广西、河北的氧化铝厂使用几内亚的高铁铝土矿,产出的赤泥中氧化铁含量较高,达到50%以上。赤泥选铁的主要方法包含高梯度磁选、还原焙烧、熔融还原等。其中,高梯度磁选技术已在国内实现工业化应用,因为其具有能耗低、投资相对较小等优点。根据报道<sup>[9,23]</sup>,目前全国已建成运行的赤泥选铁项目13个,其中,中铝集团建成运行选铁和高钙铝、碱等元素提取年产能约260万t,赤泥粉体材料年产能约60万t,全年赤泥利用量突破300万t,利用率超过15%,进一步扩大了赤泥绿色利用行业领先优势;魏桥创业集团合作建成运行10万t/a磁化焙烧还原项目;云南九州在广西百色、云南文山和防城港合作建成了3个年赤泥回收铁和高钙铝共计160万t的工厂;广西华银、文山铝业、田东锦江、靖西信发和魏桥铝业年减排赤泥分别达到30万t、30万t、10万t、10万t和30万t。表3为国内某公司的赤泥选铁前后化学成分变化情况。赤泥磁选技术可以将赤泥中的铁磁性物质提取后进行回收利用,但是通过磁选过程一般仅能回收20%~30%的赤泥,剩余70%~80%的大量赤泥还需要堆存。

表3 赤泥磁选前后典型样品的化学成分

项目	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
磁选前	18.96	7.27	51.20	5.30	0.09	2.58	2.70	0.33	0.31
磁选1#	12.50	2.64	67.78	4.78	0.05	1.15	1.38	0.16	0.18
磁选2#	12.11	2.46	69.54	4.06	0.05	1.03	1.37	0.14	0.22
磁选3#	13.13	3.81	64.41	3.28	—	1.42	1.69	—	—

另外,还原焙烧、熔融还原等赤泥选铁技术目前处于中试阶段,实际应用中需要攻克的技术与工程化难题还包括铁精矿中高含量铝/碱的应用、冶炼装

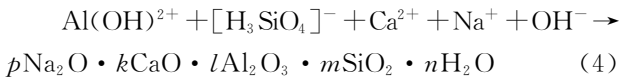
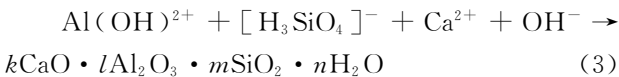
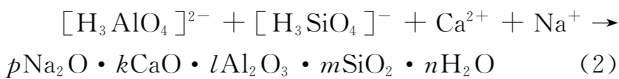
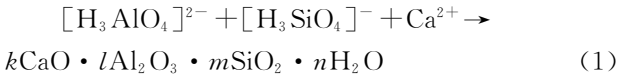
备的专业化/大型化、生产能耗的降低以及生产流程的经济性等。

高铁铝土矿中铁资源综合利用(作为炼铁原料)

的一个技术发展方向是,将氧化铝生产工艺革新与赤泥选铁技术提升相结合,使矿石中的铁元素更好地资源化并满足炼铁工业对原料理化性质的要求。

### 2.1.2 赤泥建材化利用

对于大量高硅、高钙的赤泥建材化利用即赤泥生产建筑材料,是实现规模化消纳和综合利用的主要方向。赤泥建材化利用的主要方式有赤泥掺烧生产水泥、赤泥制备路基材料(包括免烧砖/透水砖/建筑用砖材/胶凝材料等)。赤泥制备胶凝材料存在水合过程和固碱过程。其中,水合过程是产生由氧化铝和硅酸盐共聚而成的高度活性的中间凝胶相。这种凝胶是  $\text{SiO}_4$  和  $\text{AlO}_4$  四面体由共享的氧原子随机相互连接的三维框架<sup>[24]</sup>,反应式如式(1)~(4)所示。赤泥中碱的固化机制在很大程度上取决于这种凝胶的形成。



目前这些技术已得到工程示范应用,已建成胶凝材料示范项目4个,超千万吨的赤泥利用能力,促进了赤泥利用量的加速增长。其中,在赤泥制备路基材料方面,山东省已形成地方标准《公路工程赤泥路基应用技术规程》(DB 37/T3 559—2019)<sup>[25]</sup>,并实现了一定规模的推广应用。据报道,山东海逸合作建设的40多条道路已批量使用了赤泥路基材料,赤泥利用能力超千万吨;山东高速建成一条年产能50万t赤泥基多功能胶凝材料生产线<sup>[26]</sup>;魏桥创业集团合作建成运行5万t/a胶凝材料、10万t/a磁化焙烧还原项目及路用材料生产线;中铝中州铝业已启动建设了全球首条赤泥基低碳胶凝材料示范生产线,直接从中州铝业的赤泥外排管道取用赤泥生产赤泥基低碳胶凝材料用于道路建设,目前已建成一期产能100万t生产线,年消纳赤泥约50万t。

此外,传统的赤泥掺烧制备硫铝酸盐水泥、硅酸盐(Portland)水泥和烧结砖等技术也已成熟,在山东、广西、云南等省已有商业化运行工厂,但受赤泥中碱含量影响,掺量有限。据报道,山东魏桥创业集团采用赤泥制备烧结砖实现产业化应用,年消纳赤泥15万t。山东淄博天之润生态科技公司采用赤泥

烧制透水砖,年消纳赤泥10万t。广西华众建材有限公司一期水泥线已成功投产,但赤泥掺比量仅9%,年消纳赤泥5万t。

### 2.1.3 赤泥土壤化修复及其他

赤泥用于烟气脱硫、赤泥土壤化、赤泥制备絮凝剂等技术得到很多关注和研究<sup>[27-30]</sup>,虽然这些技术具有较好的应用前景,但目前大部分技术还停留在实验室研究或示范应用阶段。其中,赤泥土壤化修复是赤泥消纳量最大的处理方式,通过酸碱调控、生物修复、稳定化、吸附等技术,减轻或消除赤泥污染和影响,恢复土壤自然生态功能。国内中铝郑州轻金属研究院实现了3000m<sup>2</sup>示范田修复,文山铝业成功实现了脱碱后赤泥土壤化改良原位修复赤泥堆场。中铝山东公司将赤泥制备絮凝剂技术推进到产业化阶段,用于工业废水处理。

## 2.2 铝灰渣

### 2.2.1 铝灰渣处置现状

铝灰渣中最具回收价值的是其中含量15%~40%的金属铝,国内外开发了多种从铝渣中分离提取金属铝的技术。相关技术根据工艺不同可分为两大类:热处理回收法和冷处理回收法<sup>[31-33]</sup>。热处理法是利用金属铝与其他物相的熔点与密度差异,控温将金属铝转化为液相后铸锭进行回收。冷处理法是利用金属铝具有高延展性的特点,通过球磨破碎和多级机械筛分的方式分离回收金属铝块和铝粒。热处理回收法中典型的工艺技术包括美国阿尔特克国际公司(Altek International)开发的压榨回收法、回转窑熔化回收法,德国霍格文斯铝业(Hoogovens Aluminum)、瑞典AGAAB气体技术公司(AGAAB Gas Technology Group)和曼恩公司(MAN GHH)联合开发的艾鲁瑞克法(ALUREC),以及美国等离子工艺公司(Plasma Processing Corp.)和加拿大铝业公司共同开发的等离子速熔法等。目前,国内针对铝灰渣提铝方面已开发了大规模工业化应用的成熟技术。北京科技大学联合江苏海光金属有限公司等企业及科研院所,基于金属延展性、磁性差异原理,成功研发了具有高铝提取率、低烧损、低能耗、低铁含量特点的多级除杂提铝工艺技术(图1)。并实现自热熔炼,铝回收率大于80%以上。该技术提取的金属铝碳排放低,仅为原铝生产碳排放量的5%。在欧美与我国进行低碳铝钢博弈的背景下,我国已建成几十条铝灰渣提取低碳铝的生产线,全部采用该项具有中国特色的铝灰渣提铝利用技术,低碳铝及其制品已成为应对“碳关税”政策博弈的重要支撑!

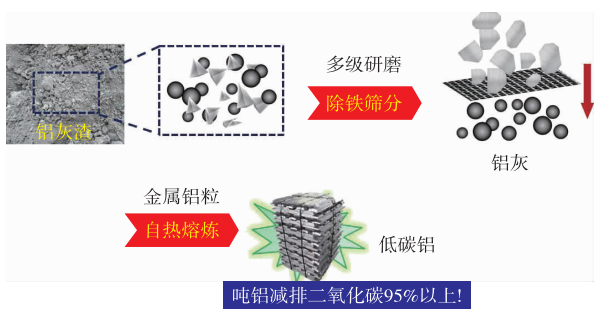


图1 具有中国特色的铝灰渣高效提取低碳铝技术  
Fig.1 High efficient extraction technology for low carbon aluminum from aluminum slag with Chinese characteristics

### 2.2.2 铝灰资源化利用技术

铝灰渣提铝后产生的铝灰含有60%~75%以上的氧化铝,又含有毒害物质氮化铝和可溶性氟化物,同时具有比表面积大、粒度细、易飞扬等特点,是资源化利用的世界性难题!国内对铝灰资源化利用技术的研究和探索很多,包括提取氧化铝、氯化铝和硫酸铝净水剂、炼钢促进剂、建筑材料,以及路用材料、耐火材料/耐高温氧化铝、复合材料等<sup>[34-37]</sup>,然而这些技术大部分停留在实验室研究阶段、或从实验室向产业化过渡阶段。近年来,在国家政策的支持鼓励下,北京科技大学、中南大学、东北大学、中国铝业、魏桥集团等单位获批“十三五”、“十四五”国家重点研发计划项目课题、国家自然科学基金面上项

目等多个科研项目,联合企业一线科研人员持续努力、成功开发了多项铝灰分类资源化利用技术。

#### 2.2.2.1 铝灰铝产业链内循环利用技术

铝灰中含有较高的氧化铝资源,将铝灰重新回到铝产业链得到回收利用,是实现铝灰绿色、短流程高值资源化利用的最佳途径。目前已实现工业化应用的技术包括:铝灰协同煤矸石制备高品质分子筛及高白氢氧化铝产品新技术、铝灰两段法生产氧化铝资源化技术和铝灰干法三元焙烧提取氧化铝、铝灰短流程制备铝用阳极钢爪保护环等系列关键技术。

##### 1) 铝灰协同多种固危废制备高值分子筛及高白氢氧化铝产品新技术

北京科技大学绿色高效轻金属冶金团队首次解决了铝灰和废阴极炭块固氟脱毒、煤矸石中铝硅矿物难于高效分离、多种固/危废复杂组分中提铝除杂等一系列工程技术难题<sup>[38-39]</sup>。技术成果的应用不仅大规模经济消纳处置了煤矸石、铝灰、电石渣和废阴极炭块等大宗固/危废,又高效利用了其中铝、钠、硅等有价值元素<sup>[40-41]</sup>(图2)。该技术成果已在内蒙古进行了工业化应用,年处理利用铝灰3万t,煤矸石25万t,电石渣8万t,废阴极炭块1.5万t。年产分子筛产品12万t,高白氢氧化铝产品5万t。为保护生态环境提供技术支撑,经济、社会与环境效益显著。跨行业协同利用,技术适用性强,整体技术达到了国际领先水平。

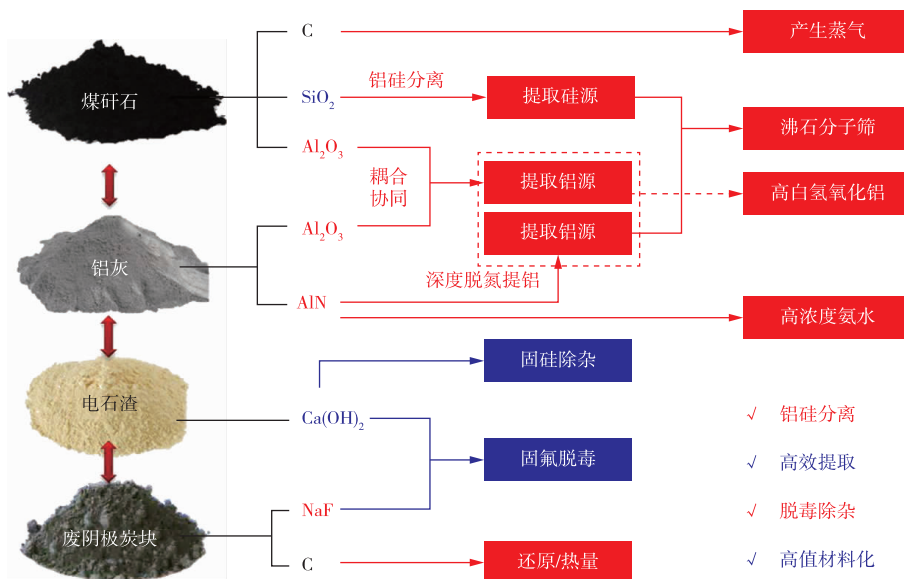


图2 铝灰协同煤矸石制备高品质分子筛及高白氢氧化铝产品新技术  
Fig.2 New technology for preparation of high-quality molecular sieve and high white aluminum hydroxide products from aluminum dross synergy with coal gangue

### 2) 氧化铝产业内循环高值利用

中国铝业股份有限公司与中南大学联合研发了铝灰一段用循环碱液湿法溶出活性铝、二段采用烧结法溶出惰性氧化铝,副产物氨气、氢气回收利用的技术及相关装备<sup>[42]</sup>。形成了两段法铝灰资源化综合利用新工艺,同时消纳了拜耳法排出的有机物和碳碱,实现铝灰资源化、无害化处置,并返回铝产业链内循环。该技术已工业化应用,年处理铝灰3万t,技术成果达到国际领先水平。北京科技大学针对铝灰成分和物相组成复杂、波动大等特点,发明了铝灰干法三元焙烧提取氧化铝新技术<sup>[43]</sup>。首创“干法入窑”低能耗技术,建立碱化提铝—钙化固氟除杂理论基础,通过组分精准调控高效提取氧化铝。该技术成果解决了传统湿法入窑能耗高的难题,铝资源实现铝产业链内循环利用,流程短、产品价值高,已在贵州遵义进行了工业化应用,并将拜耳法蒸发工序的排盐渣实现协

同综合利用。开发出制备再生氧化铝原料及精细氧化铝的清洁生产技术,氧化铝提取率 $>90\%$ <sup>[11,44]</sup>。为了支持该技术的产业化应用,中国铝业集团有限公司、北京科技大学、立中集团、云南文山铝业有限公司联合有色金属技术经济研究院制定该产品的行业标准(再生氧化铝原料,YS/T 1666—2023),将铝灰中丰富的氧化铝高效提取,实现了铝灰在铝产业链的内循环高值利用(图3),该项技术非常适合在有氧化铝、铝电解、铝加工的铝产业园推广应用,解决了我国铝产业链完整地区铝灰资源化利用的难题。

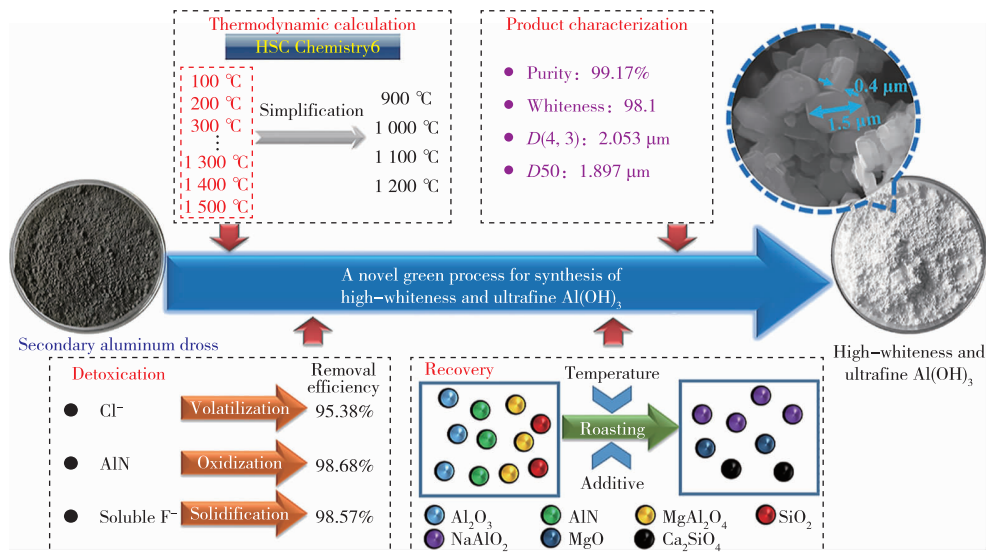
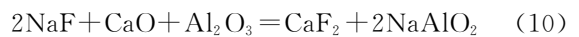
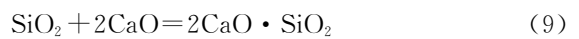
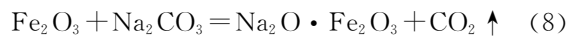
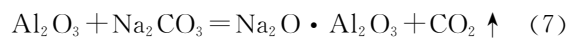
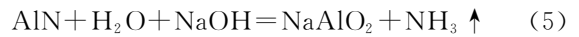


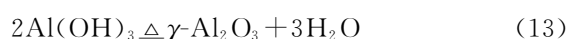
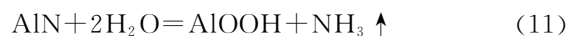
图3 铝灰返回铝产业链实现内循环的技术路线<sup>[45]</sup>

Fig. 3 Technical route of aluminum dross returning to inner circulation of the aluminum industry chain<sup>[45]</sup>

### 3) 铝灰短流程制备铝用阳极钢爪保护环

北京科技大学绿色高效轻金属冶金团队联合焦作万方铝业股份有限公司针对氧化铝含量高的铝电解铝灰,创新开发了铝电解铝灰高效提取金属铝、水解脱氮、转型回收氧化铝及氟化盐的梯级高值资源化利用技术,实现了铝灰中氮、铝、氟、钠的全元素短流程利用。首次研究了铝灰在铝电解质中的溶解行为,揭示了氯化铝水解脱氮、转型成氧化铝的反应机制。采用短流程、低成本制取铝电解炭阳极钢爪保护环及

铝电解槽覆盖料(图4)<sup>[46-48]</sup>,利用铝电解槽余热实现保护环中氧化铝的安全脱水,返回电解槽使用,同时开发出直接用于铝电解生产的技术<sup>[10]</sup>。该技术成果已进行了工业化应用,年处理利用铝灰2万t,为世界铝电解工业提出了一条独特的铝电解铝灰高值资源化利用的技术路线,整体技术达到了国际领先水平。



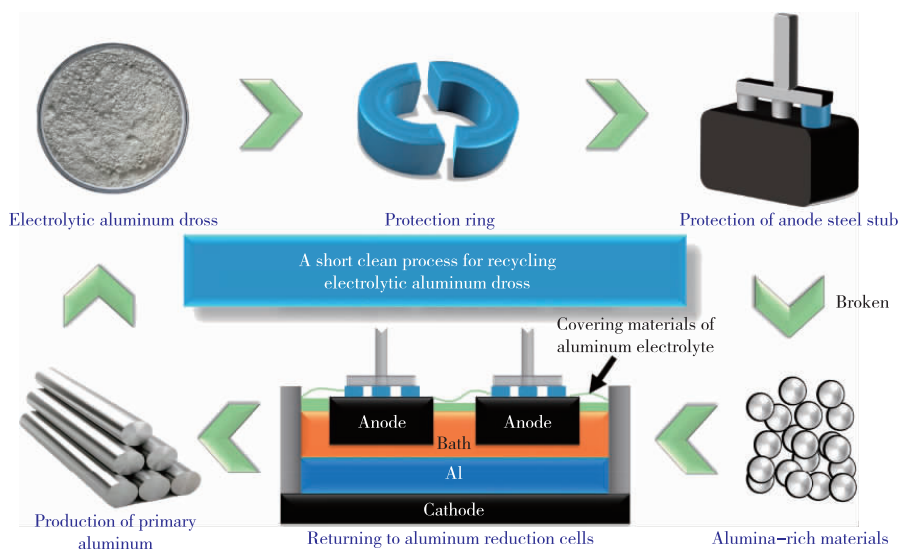


图 4 铝灰短流程制备铝用阳极钢爪保护环技术路线<sup>[49]</sup>

Fig. 4 Technical route of using aluminum dross to prepare the protective ring of steel stub in a short process<sup>[49]</sup>

### 2.2.2.2 铝灰湿法全量资源化利用技术

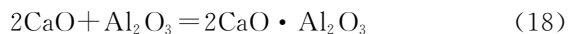
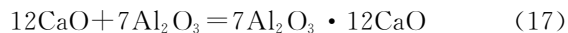
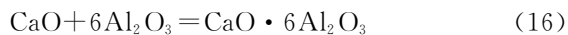
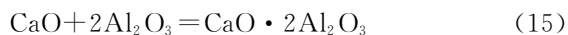
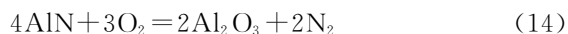
中铝郑州研究院针对铝灰富含大量铝元素及伴有反应性组分、可溶盐、氟化物等杂质的特点,开发了“二次铝灰多段连续强化水解浸出技术”,解决了铝灰中反应性组分的快速水解、盐组分的高效解离及反应气体的分段回收,实现了气、液、固组分的梯级全量化利用<sup>[50-52]</sup>。

该技术在铝灰湿法处置过程中 AlN 释放的氨气经除杂吸收提浓后制成 20% 氨水产品,可燃性气体(H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>)经收集稳压调压后作为燃料使用,分离的盐组分经提纯及蒸发结晶后制成变形铝及铝合金用熔剂产品,产出的惰性高铝料经烘干后其浸出毒性含量低于《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中的限值,氧化铝含量>75%,可替代高铝基铝土矿生产铝酸盐水泥、铝酸钙、陶瓷及冶金级氧化铝等产品,实现铝灰的全量化增值利用。2020 年,该技术经中国有色金属工业协会科技成果评价达到国际先进水平,已分别在四川广元、重庆中明建成 10 万 t/a 和 6 万 t/a 的铝灰资源化利用生产线,目前均正常稳定运营。

### 2.2.2.3 铝灰制备铝酸钙精炼剂技术

针对铝灰化学成分与物相组成特性,开发出铝灰制备铝酸钙精炼剂技术,产品作为炼钢过程的辅助原料。根据工艺参数不同,产品可分为烧结型铝酸钙和预熔型铝酸钙。该技术在一定程度上可消纳难以利用的铝灰,实现铝灰与多产业联动消纳利用。目前有已实施的《炼钢用预熔型铝

酸钙 YB/T 4265—2011》行业标准,使其作为危险固废的处置技术更容易推广。



综上所述,我国铝灰资源化利用技术已经成熟,依托创新的技术思路与可行的技术路线,多项技术成果已实现铝灰高效提值利用并大规模产业化应用。铝灰资源化利用技术已基本破除区域、行业、企业间的壁垒,构建了高效综合利用的发展新格局。开发了多项流程短、见效快、经济性、易推广的新技术、新工艺、新设备、新产品。铝灰在众多铝工业固体危废中是资源化利用技术成熟度最高、推广应用前景最好的。

### 2.3 大修渣

当前,大修渣大多以厂区堆存或就地掩埋处置方法为主。虽然《危险废物填埋污染控制标准》给电解铝企业设定了相对规范的大修渣和阳极炭渣处理方式,通过设置电解槽大修渣专用处置场进行填埋处理,但由于较高的建设与维护成本,实际实施的很少,治理不彻底,并没有在实质上对污染源本体进行无害化处理;而更多的是将废弃物进行简单填埋或厂内堆存,或外委当地危废处理中心进行处置,通常处理一吨固体危险废物需要缴纳 2 000~3 000 元的



处置费。对于监管不严的中小型铝电解企业,大修渣和阳极炭渣的处理可能更为混乱,出现随意丢弃堆存及私下变卖等违法违规现象,对环境危害极大。

国内外一些大型铝电解企业开发出大修渣处理技术<sup>[53-54]</sup>。国外铝电解大修渣的处理技术有力拓加铝的LCL&L湿法技术和雷诺、美铝公司的火法技术。湿法技术在180℃氧化脱氟—加石灰固氟;火法技术也是加石灰固氟—高温氧化除氟化物,两种技术路线均会产出惰性固体废渣。国内针对大修渣火法无害化处理技术开展了研究并进行了工业试验。火法工艺的技术难点在于如何解决能耗和碳排放相对较高以及产生新固废渣的问题。我国有多家电解铝厂建成了大修渣湿法处理生产线,原则工艺流程如图5所示。采用次氯酸钙为脱氟剂,氯化钙为固氟剂,氧化剂次氯酸钙将大修渣中的CN<sup>-</sup>键破坏,氧化为N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>(式21),大修渣中可溶氟与固氟剂氯化钙反应后转为一般工业固体废物氟化钙(式22),达到无害化目的。湿法工艺的技术难点在于如何防止过程产生多种有害气体、处理含钠盐溶液和更多的含盐废渣,以及如何防止炭、氟化盐等资源的浪费,实现其资源化利用等。根据《GB 50957—2007 危险废物鉴别标准通则》,上述方法产出的新固废仍属于危废。

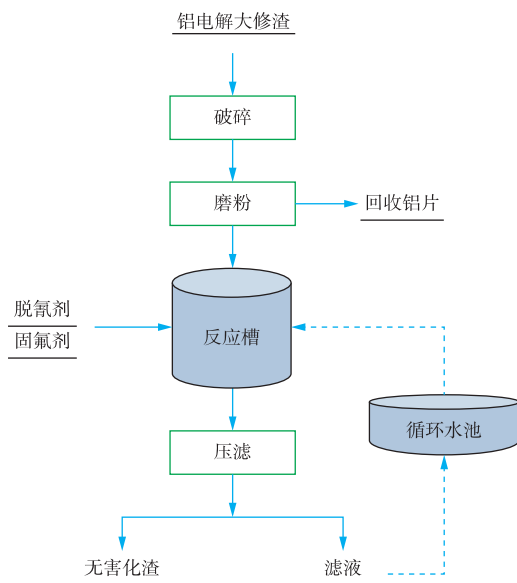
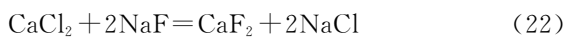
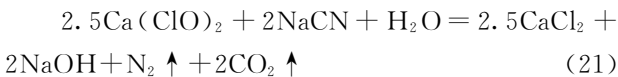


图5 铝电解大修渣湿法处理技术流程图

Fig. 5 Technique flow sheet of spent potlining treatment with hydrometallurgical route

大修渣废阴极炭块中含有高价值的炭素材料和氟化盐材料,典型成分:C 45%~75%、F 6%~14%、Na 5%~13%、Al 5%~10%、其他~4%、CN 10~50 mg/L。国内曾建成了几条废阴极炭块湿法处理线,面对的技术难点是如何防止处理过程产生污染以及如何实现炭粉与氟化盐的彻底分离。北京科技大学最早提出了大修渣的分类处理技术<sup>[55]</sup>,提出将大修渣按照废阴极炭块、碳化硅侧块、耐火材料(保温砖、耐火砖、防渗料)进行分类处理,在控压、高温条件下完全实现碳氟分离,不仅实现了氟、氰等毒害物质的深度脱除,还回收了高品质炭素材料,具有显著的环境效益和经济效益。

由于石墨化阴极炭块具有高导电性、耐高温和杂质少等优点,越来越多的铝电解槽采用石墨化阴极炭块,因此未来排放的废阴极炭块也将更具有价值,应重点关注废石墨化阴极炭块资源化利用技术的研发。

## 2.4 阳极炭渣

目前阳极炭渣的处理技术主要为湿法浮选和火法焙烧<sup>[56]</sup>。相关技术已经应用较为广泛,改进的方向是提高阳极炭渣的资源化利用程度。浮选法利用浮选剂实现炭素产品和铝电解质的分离,具有处理成本低、工人劳动强度低等优势,面临的技术难点是如何提高电解质质量,防止电解质中炭含量高在铝电解生产过程中循环使用对电解过程带来不利影响。火法焙烧所得的电解质产品品质较高,技术难点是如何降低处置过程的能耗,改善劳动环境,降低劳动强度,以便大规模工业应用。另外,近年也有一些新的技术得到开发,如一种阳极炭渣和铝电解质综合回收利用方法<sup>[57]</sup>,不仅实现了铝电解质中Na、F、Al等有价元素的回收,而且充分利用阳极炭渣中炭质材料燃烧时释放热量,成本低、绿色清洁,所得产品CaF<sub>2</sub>、NaOH、NaAlO<sub>2</sub>溶液等均为高值化产品。

## 3 结论及发展趋势

我国铝工业的技术创新与科技进步取得了举世瞩目的成就,多年来氧化铝产量与电解铝产量均位居世界第一,但同时巨大的铝冶炼工业生产规模导致资源与环境问题日益凸显,铝工业产生数量庞大的各类固体废物和危废给生态环境带来了沉重负担,这些固/危废均具有危害性和资源性的双重特征,也是铝工业可持续发展的重大技术难题。近十年来,国家针对该问题投入大量研发力量,提出加强

资源化利用以促进铝冶炼行业健康和可持续发展等多项重要举措,并成功开发了一系列具有我国自主知识产权的关键成熟技术,相关技术成果已经实现了工业化应用,创造了显著的经济与社会环境效益。

1)已成功开发出赤泥选铁技术并实现了工业化应用,正在进一步开发赤泥制备路基材料的研究及工程示范应用。但赤泥排放量和堆存量巨大,资源化利用率偏低。随着铝土矿进口量的不断增加,赤泥成分更加复杂。为实现赤泥的规模化、资源化利用,必须要考虑采取分类处理的方式,利用赤泥中化学成分的不同,实现与钢铁、化工、材料、环保等大宗产业的协同应用。对高铁赤泥来讲,可以通过氧化铝生产工艺流程革新与选矿相结合产出铁精矿,应用于钢铁工业;对高硅低铁铝土矿,可利用其高碱性开发出可处理酸性废弃物的环境保护材料;对氧化铝、氧化硅、氧化钙、氧化钠等物质含量高的赤泥,可用于生产建筑材料、筑路、矿坑的充填材料等。

2)通过深入的理论研究与工业生产实践,我国已基本破解铝灰污染环境 and 资源浪费的难题,实现了铝灰渣/铝灰的安全处置及资源化利用。成功开发多项铝灰渣分类高值、绿色短流程资源化利用技术并已工程化应用,并制定出相关产品行业标准。在铝产业链完善的地区,构建铝灰在铝产业链内循环利用新模式,采用铝灰协同多种固/危废制备高值分子筛及高白氢氧化铝技术、铝灰在氧化铝产业内循环高值利用技术,提取铝灰中的有价氧化铝返回铝产业链,技术成熟度高;在铝灰产生量少、分散且成分复杂的地区,开发出铝灰制备炼钢用铝酸钙和基建行业用速凝剂等,解决了铝灰资源化利用的难题。未来应在国家层面制定出相应的发展规划,针对不同地区资源和条件的特点,因地制宜地鼓励和支持已开发的成熟技术。

3)大修渣和阳极炭渣的安全处置及资源化利用技术还有较大的提升空间。重点是继续开展大修渣分类处理、资源化利用技术研发,加强研究实现废阴极炭块碳-氟分离,回收高值炭素材料和氟化盐材料。随着铝电解槽大量使用石墨化阴极炭块,未来从废石墨化阴极炭块中分离出高价值的石墨材料和氟化盐材料技术将是重点研发方向。铝电解槽废侧块中分离出氮化硅结合碳化硅,并重新利用,是废侧块资源化利用的重点。针对废耐火材料可继续开发和提升无害化处理及资源化利用技术,将之作为辅料应用于水泥行业。

## 参考文献

- [1] International Aluminium Institute. [https://international-aluminium.org/statistics/alumina-production/\[EB/OL\]](https://international-aluminium.org/statistics/alumina-production/). (2024-05-28)[2024-06-20].
- [2] 国家统计局. 中华人民共和国2023年国民经济和社会发展统计公报[EB/OL]. [2024-05-29]. [https://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202402/t20240228\\_1947915.html](https://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202402/t20240228_1947915.html). National Bureau of Statistics. Statistical Bulletin on National Economic and Social Development of the People's Republic of China in 2023 [EB/OL]. [2024-05-29]. [https://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202402/t20240228\\_1947915.html](https://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202402/t20240228_1947915.html).
- [3] 国家统计局. 2023年工业主要产品产量及增长速度[EB/OL]. [2024-05-28]. <https://data.stats.gov.cn/tablequery.htm?code=AA020C>. National Bureau of Statistics. Production and growth rate of major industrial products in 2023 [EB/OL]. [2024-05-28]. [https://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202402/t20240228\\_1947915.html](https://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202402/t20240228_1947915.html).
- [4] 世铝网. 中国铝土矿月度进口量[EB/OL]. [2024-06-20]. <https://market.cnal.com/historical/ytkjkl.html>. Worldal.com. China's bauxite monthly imports[EB/OL]. [2024-06-20]. <https://market.cnal.com/historical/ytkjkl.html>.
- [5] 工业和信息化部、科学技术部联合下发《赤泥综合利用指导意见》[J]. 中国金属通报,2010(46):10. The Ministry of Industry and Information Technology, the Ministry of Science and Technology, jointly issued the guiding on the comprehensive utilization of red mud[J]. China Metal Bulletin,2010(46):10.
- [6] 十部委联合印发《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》[J]. 中国有色金属,2021(8):24. The guiding on the comprehensive utilization of bulk solid waste during the 14th Five Year Plan period[J]. Chinese Nonferrous Metals,2021(8):24.
- [7] 关于加快推动工业资源综合利用的实施方案[J]. 中国信息化,2022(2):12-15. Implementation plan for accelerating the comprehensive utilization of industrial resources[J]. China's Informatization, 2022(2):12-15.
- [8] 常军. 拜耳法赤泥综合回收铝和铁的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学,2018. CHANG J. Research on recovery of iron and aluminum from the Bayer red mud [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2018.
- [9] 李帅,周斌,刘万超,等. 赤泥综合利用产业化现状、存在问题及解决方略探讨[J]. 中国有色冶金,2022,51(5):

- 32-36.
- LI S, ZHOU B, LIU W C, et al. Status-quo, problems and solutions of red mud comprehensive utilization[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(5): 32-36.
- [10] ZUO Z P, LV H, LI R B, et al. A new approach to recover the valuable elements in black aluminum dross [J]. *Resource, Conservation and Recycling*, 2021, 174: 105768. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105768.
- [11] XIE M Z, LV H, LIU F Q, et al. Study on phase transformation and reaction behavior of alumina extraction process by calcification of aluminum dross[J]. *Journal of Material Research and Technology*, 2023, 25: 6000-6010.
- [12] CIL G, YILDIZ K. Evaluation of secondary aluminium dross in calcium aluminate cement [J]. *Material Technology*, 2022, 56(5): 541-546.
- [13] 唐煜晟, 杨万章, 陈本松, 等. 铝电解典型危废的清洁回收技术研究进展 [J]. *湿法冶金*, 2023, 42(6): 551-558.
- TANG Y S, YANG W Z, CHEN B S, et al. Research progress on clean disposal and recovery technologies of typical hazardous solid waste from aluminum electrolysis process[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2023, 42(6): 551-558.
- [14] 夏帆, 崔诗才, 蒲锡鹏. 赤泥综合利用现状综述[J]. *中国资源综合利用*, 2021(39): 85-89, 105.
- XIA F, CUI S C, PU X P. Summary of the status quo of comprehensive utilization of red mud [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2021(39): 85-89, 105.
- [15] 刘晓明, 张增起, 李宇, 等. 赤泥在建筑材料和复合高分子材料中的利用研究进展[J]. *材料导报*, 2023(10): 11-24.
- LIU X M, ZHANG Z Q, LI Y, et al. Research progress of utilization of red mud in building materials and geopolymer composites [J]. *Materials Review*, 2023(10): 11-24.
- [16] MUKIZA E, ZHANG L L, LIU X M, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: a review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019(141): 187-199.
- [17] WANG Y G, LIU X M, TANG B W, et al. Effect of Ca/(Si+Al) on red mud based eco-friendly revetment block: microstructure, durability and environmental performance[J]. *Construction and Building Materials*, 2021(304): 124618. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124618.
- [18] 石龙成, 张庆建, 孙英杰, 等. 我国赤泥污染现状及资源化利用方向[J/OL]. *中国无机分析化学*: 1-14 [2024-06-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20240507.1544.003.html>.
- SHI L C, ZHANG Q H, SUN Y J, et al. Current situation of red mud pollution and the direction of resource utilization in China[J/OL]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*: 1-14 [2024-06-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20240507.1544.003.html>.
- [19] 蒋志刚, 吕国志, 李晓飞, 等. 高铁赤泥熔融还原提铁尾渣缓冷过程相变研究[J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(6): 139-147.
- JIANG Z G, LYU G Z, LI X F, et al. Phase transformation of iron removal tailings from high iron red mud smelting reduction in slow cooling process[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023, 52(6): 139-147.
- [20] 刘奋照, 王中慧, 薛玫, 等. 赤泥利用及提炼钪综述[J]. *广东化工*, 2015, 42(5): 56-58.
- LIU F Z, WANG Z H, XUE M, et al. Summarization of exploiting and extracting scandium from red mud[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(5): 56-58.
- [21] SHINDE V M, BHILARE N G. Extraction and separation of Sc salicylate with triphenyl/phosphine oxide [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1997(357): 402-407.
- [22] 孟跃辉, 张喜刚. 2023年赤泥绿色利用十大进展[J]. *资源再生*, 2024(1): 17, 19.
- MENG Y H, ZHANG X G. Ten major advances in green utilization of red mud in 2023 [J]. *Resource Recycling*, 2024(1): 17, 19.
- [23] 张喜刚, 曾庆森. 1000万吨的突破: 2023年我国赤泥综合利用取得重大进展[J]. *资源再生*, 2023(11): 46-48.
- ZHANG X G, ZENG Q S. A breakthrough of 10 million tons significant progress has been made in the comprehensive utilization of red mud in China in 2023 [J]. *Resource Recycling*, 2023(11): 46-48.
- [24] LIU X M, LI Y, SUN H H, et al. Effect of oil shale on the Na<sup>+</sup> solidification of red mud-fly ash cementitious material[J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*. 2012, 17(6): 723-729.
- [25] 山东省交通科学研究院. 公路工程赤泥(拜耳法)路基应用技术规程: DB 37/T3 559—2019[S]. 北京: 人民交通出版社, 2019.
- Shandong Academy of Transportation Science. Technical specification of red mud(Bayer) subgrades application for highway engineering; DB 37/T3 559—2019 [S]. Beijing: China Communication Press, 2019.

- [26] 化腐朽为神奇 助力高质量发展:山东高速集团赤泥综合治理纪实[J]. 中国环境监察,2023(9):97-99.  
Transforming decay into magic and supporting high quality development;a record of comprehensive treatment of red mud by Shandong Expressway Group[J]. China Environment Supervision,2023(9):97-99.
- [27] 王小平,李香梅,华绍广,等. 赤泥掺入黏土制备CaO-MgO(10%)-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系陶瓷材料试验研究[J]. 中国有色冶金,2023,52(4):97-103.  
WANG X P, LI X M, HUA S G, et al. Experimental study on the preparation of CaO-MgO(10%)-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system ceramic materials by red mud mixed with clay[J]. China Nonferrous Metallurgy,2023,52(4):97-103.
- [28] FEIGL V, UJACZKI É, VASZITA E, et al. Influence of red mud on soil microbial communities; application and comprehensive evaluation of the Biolog EcoPlate approach as a tool in soil microbiological studies[J]. Science of the Total Environment,2017,595:903-911.
- [29] 张雪,刘征东,黄文禾,等. 利用赤泥和钛白废酸制备新型复合型絮凝剂的研究[J]. 当代化工研究,2023(10):65-67.  
ZHANG X, LIU Z D, HUANG W H, et al. Study on preparation of new compound flocculant from red mud and titanium dioxide waste acid[J]. Modern Chemical Research,2023(10):65-67.
- [30] KAZAK O, TOR A. In situ preparation of magnetic hydrochar by co-hydrothermal treatment of waste vinasse with red mud and its adsorption property for Pb(II) in aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122391. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2020. 122391.
- [31] 邢修君,吴跃东. 国内外铝灰资源化利用技术发展现状[J]. 环境工程,2021,39(3):148-152.  
XING X J, WU Y D. Review on development on the utilization of aluminum dross [J]. Environmental Engineering,2021,39(3):148-152.
- [32] ÜNLÜ N, DROUET M G. Comparison of salt-free aluminum dross treatment processes [J]. Resource, Conservation and Recycling,2002,36(1):61-72.
- [33] WANG C, LI S, GUO Y C, et al. Comprehensive treatments of aluminum dross in China: a critical review[J]. Journal of Environmental Management, 2023,345:118575. DOI:10.1016/j.jenvman.2023.118575.
- [34] 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 Y, ZHANG J J, SHEN H L, et al. Research progress of secondary aluminum dross resource utilization [J]. Chinese Journal of Rare Metals,2024,48(2):277-287.
- [35] 张勇,何小娟,喻成龙,等. 二次铝灰烧结制备镁铝尖晶石材料[J]. 有色金属科学与工程,2021,12(6):42-49.  
ZHANG Y, HE X J, YU C L, et al. Sintering fabrication of magnesia-alumina spinel by secondary aluminum dross [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering,2021,12(6):42-49.
- [36] IIYINA E V, GERUS Y Y, CHEREPANOVA S V, et al. Synthesis of C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> calcium aluminate aerogels [J]. Materials Letters,2021,293:129699. DOI:10.1016/j.matlet.2021.129699.
- [37] 独学万,赵志强,吕国志,等. 二次铝灰除氮制备聚合氯化铝的研究[J]. 轻金属,2023(3):9-14,21.  
DU X W, ZHAO Z Q, LYU G Z, et al. Study on preparation of polyaluminum chloride by nitrogen removal from secondary aluminum ash [J]. Light Metals,2023(3):9-14,21.
- [38] LIU F Q, XIE M Z, YU G Q, et al. Study on calcination catalysis and the desilication mechanism for coal gangue[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021,9(30):10318-10325.
- [39] XIE M Z, LIU F Q, ZHAO H L, et al. Mineral phase transformation in coal gangue by high temperature calcination and high-efficiency separation of alumina and silica minerals[J]. Journal of Materials Research and Technology,2021,14:2281-2288.
- [40] XIE M Z, LIU F Q, ZHAO H L. Detoxification and extraction of solid and hazardous wastes for the preparation of molecular sieves[J]. JOM,2023,75(11):4680-4688.
- [41] XIE M Z, LIU F Q, SHI L T, et al. Green synthesis of aluminum hydroxide from alumina-silica based solid hazardous waste [J]. Environmental Technology & Innovation, 2024, 30: 103127. DOI: 10. 1016/j. eti. 2023. 103127.
- [42] TANG J, LIU G H, QI T G, et al. Two-stage process for the safe utilization of secondary aluminum dross in combination with the Bayer process[J]. Hydrometallurgy, 2022,209:105836. DOI:10.1016/j.hydromet.2022.105836.
- [43] 刘凤琴,赵洪亮,李荣斌,等. 一种干法三元焙烧处理二次铝灰的方法:CN202110531867. X[P]. 2022-07-26.  
LIU F Q, ZHAO H L, LI R B, et al. A dry method for treating secondary aluminum ash by ternary roasting: CN202110531867. X[P]. 2022-07-26.
- [44] LV 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,2020,9:9735-9745.

- [45] LV H, XIE M Z, SHI L T, et al. A novel green process for the synthesis of high-whiteness and ultrafine aluminum hydroxide powder from secondary aluminum dross[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(1): 953-962.
- [46] 刘风琴, 尚慧明, 冀树军, 等. 一种阳极保护环的制作安装方法: CN104131314 B[P]. 2017-08-04.  
LIU F Q, SHANG H M, JI S J, et al. Fabrication and installation method of anode protection ring: CN104131314B[P]. 2017-08-04.
- [47] 刘风琴, 湛卫华, 李荣斌, 等. 一种铝灰保护环成型装置: CN208980778U[P]. 2019-06-14.  
LIU F Q, ZHAN W H, LI R B, et al. An aluminum ash protection ring forming device: CN208980778U[P]. 2019-06-14.
- [48] 刘风琴, 湛卫华, 赵洪亮, 等. 一种环保型铝灰保护环烘干装置: CN209197408U[P]. 2019-08-02.  
LIU F Q, ZHAN W H, ZHAO H L, et al. An environmentally friendly drying device for aluminum ash protection ring: CN209197408U[P]. 2019-08-02.
- [49] LIU F Q, LV H, ZUO Z P, et al. A denitrification-phase transition and protection rings(DPP) process for recycling electrolytic aluminum dross [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(41): 13751-13760.
- [50] 康泽双, 刘中凯, 田野, 等. 国内铝工业全行业铝灰特性和利用处置技术研究进展[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022(9): 28-35.  
KANG Z S, LIU Z K, TIAN Y, et al. Research progress on characteristics of aluminum ash and practice of utilization and disposal technology in aluminum industry [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2022(9): 28-35.
- [51] 李帅, 康泽双, 刘万超, 等. 响应面法优化铝灰中氮化铝脱除工艺[J]. *化工环保*, 2021, 41(2): 184-189.  
LI S, KANG Z S, LIU W C, et al. Process optimization for AlN removing from aluminum dross by response surface method [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2021, 41(2): 184-189.
- [52] 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 S, LIU W C, LIU Z K, et al. Technical state and prospect on processing of aluminum dross [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2018(10): 25-30.
- [53] LI R B, LU T T, XIE M Z, et al. Analysis on thermal behavior of fluorides and cyanides for heat-treating spent cathode carbon blocks from aluminum smelters[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 189, 110015. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.110015.
- [54] 李爱杰, 臧煜, 贾宁, 等. 我国铝电解工业固危废治理现状及技术展望[J]. *环境保护前沿*, 2022, 12(2): 145-149.  
LI A J, ZANG Y, JIA N, et al. Present situation and technical prospect of hazardous solid waste treatment in China's aluminum electrolysis industry[J]. *Advances in Environmental Protection*, 2022, 12(2): 145-149.
- [55] 刘风琴, 赵洪亮, 董文湘, 等. 一种全面处理铝电解槽废槽衬的方法: CN201711099053. 3[P]. 2020-08-11.  
LIU F Q, ZHAO H L, DONG W X, et al. A method for comprehensive treatment of waste aluminum electrolytic spent potliner: CN201711099053. 3 [P]. 2020-08-11.
- [56] 张亚楠, 柴登鹏, 周云峰, 等. 铝电解炭渣资源化综合利用研究现状[J]. *世界有色金属*, 2018(7): 1-3, 5.  
ZHANG Y N, CHAI D P, ZHOU Y F, et al. Research progress on resource comprehensive utilization technology of carbon dust in aluminum electrolysis [J]. *World Nonferrous Metals*, 2018(7): 1-3, 5.
- [57] 刘风琴, 赵洪亮, 李荣斌, 等. 一种阳极炭渣和铝电解质回收利用方法: CN201910584352. 9[P]. 2020-06-26.  
LIU F Q, ZHAO H L, LI R B, et al. A method for recycling anode carbon slag and aluminum electrolyte: CN201910584352. 9[P]. 2020-06-26.