doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.014

二次铝灰的焙烧特性和有害元素脱除研究

李雪倩[1],申士富[2],王玲[1],郑学杰[2]

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083;
2. 矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:采用无添加剂的氧化焙烧工艺处理以氮化铝和镁铝尖晶石为主要物相的二次铝灰,在不同焙烧温度、焙烧时间和富氧条件下,探究了氮化铝的氧化特性和有害元素 F、Cl、K、Na 的脱除情况。结果表明:在 60 mL/min 的充氧量气氛下 1 100 ℃焙烧 2 h,氮化铝可完全转化成氧化铝,此时氟、氯的脱除率分别为 84%和 99%,符合国家危废处理要求。经过焙烧预处理的二次铝灰可用于生产耐火材料,实现固废资源化综合利用的目的。

关键词:二次铝灰;氧化焙烧;氧化铝;有害元素

中图分类号:X758　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2020)09-0069-06

Study on Roasting Characteristics and Removal of Harmful Elements of Secondary Aluminum Dross

LI Xue-qian[1], SHEN Shi-fu[2], WANG Ling[1], ZHENG Xue-jie[2]

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Secondary aluminum dross with main phases of aluminum nitride and magnesium aluminate spinel was treated by non-additive oxidation calcination. Oxidation characteristics of aluminum nitride and removal of harmful elements (F, Cl, K, Na) were explored at different calcination temperatures, time and oxygen concentration. The results show that aluminium nitride can be completely transformed into alumina and removal rate of F and Cl is 84% and 99% respectively when aluminum dross is calcined at 1 100 ℃ for 2 h in oxygen atmosphere, which meets the national requirements for hazardous waste treatment. Secondary aluminum dross pretreated by roasting can be used to produce refractory materials, and comprehensive utilization of solid waste resources is realized.

Key words: secondary aluminum dross; oxidation calcination; alumina; harmful element

二次铝灰是铝电解和铝加工中产生的一种固体废弃物。我国铝灰产量巨大,多采用直接填埋或堆存的方式处理,这种处理方式不利于实现资源化利用和可持续发展[1-3]。主要成分为氧化铝和镁铝尖晶石的二次铝灰是生产耐火材料的主要原料,但由于二次铝灰成分复杂,还含有氟、氯、钾、钠等有毒有害成分,使其综合利用率一直很低[4-8]。2016 年铝灰已被纳入《国家危险废物名录》,含氟盐熔剂具有反应性和浸出毒性,会造成环境污染和资源浪费[9-10]。张宁燕[11]采用碱法焙烧脱除二次铝灰中的

收稿日期:2020-03-09

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1901906)

作者简介:李雪倩(1998-),女,湖南常德人,硕士研究生;**通信作者**:王玲(1974-),女,甘肃景泰人,教授

氟、氯等元素,实现了较高的脱除率,但碳酸钠的添加又带来了新的杂质,耐火材料中钠盐、钾盐含量过高会影响其高温性能。LI等[12]通过氧化焙烧探究了氮化铝氧化和脱除盐熔剂的最佳温度和时间,但对不同种类盐熔剂的脱除未做具体分析。

本文通过氧化焙烧研究了二次铝灰在不同温度下的物相转化并分析此过程中有害元素的脱除规律。作为二次铝灰的预处理步骤,可降低生产耐火材料时电熔过程的能耗,既能节约成本又能实现资源的综合利用。

1 试验部分

1.1 样品及仪器

二次铝灰取自山东省某铝电公司,样品经过筛分、混匀、缩分具有足够的代表性,试验所用仪器为管式电阻高温炉(OTF-1200X)。试验过程中采用XRF(Panalytical Axios)、XRD(BRUCKER D8)、SEM(XJSM-6510)对二次铝灰原料及焙烧产品的化学成分、物相组成及结构进行分析。

1.2 试验原理

焙烧过程中AlN会与氧气发生如下反应:

$$2AlN+4O_2=Al_2O_3+N_2O_5 \quad (1)$$

$$2AlN+3/2O_2=Al_2O_3+N_2 \quad (2)$$

$$2AlN+5/2O_2=Al_2O_3+2NO \quad (3)$$

$$2AlN+7/2O_2=Al_2O_3+2NO_2 \quad (4)$$

$$2AlN+2O_2=Al_2O_3+N_2O \quad (5)$$

根据吉布斯自由能,在700～1 300 ℃最容易生成N_2和Al_2O_3,由分子式可知,1 mol AlN转化成Al_2O_3重量应增加10 g,故铝灰的重量变化可大概反应AlN的脱氮率。由唐铃虹[13]的研究可知,AlN的焙烧存在传质控制扩散和产物层控制扩散环节,使用管式电阻高温炉焙烧还需考虑气膜控制扩散。在试验中通入气体可减小气膜控制扩散传质的影响。

1.3 试验方法

焙烧温度和焙烧时间试验:称取20 g二次铝灰,放入管式电阻高温炉中分别于700、800、900、1 000、1 100、1 150、1 200和1 300 ℃在空气中焙烧2 h,以及在1 100 ℃下分别焙烧1、2、3、4、5 h,升温速率为5 ℃/min,待铝灰在管式电阻高温炉中冷却至室温后称重并记录,观察其颜色变化,然后进行元素含量分析和物相分析。

富氧气氛试验:称取20 g二次铝灰,放入管式电阻高温炉中,以60 mL/min的充氧量充入氧气,分别在900、1 000、1 100、1 200 ℃焙烧2 h,铝灰随炉冷却后进行分析。

焙烧挥发出的有害气体可通过盛有去离子水的集气瓶收集,防止污染空气。

1.4 二次铝灰性质

二次铝灰中主要元素为Al、Mg、F、K、Na、Si、Ca、Cl和Fe,此外还含有少量的Mn、Ti。二次铝灰多元素分析结果(%):Al 42.96、Mg 5.35、Si 1.65、K 2.36、Na 1.94、Ca 1.63、Cl 1.47、F 2.86、Fe 1.08、Ti 0.11、Mn 0.38。图1为二次铝灰的XRD分析结果,结合扫描电镜和X射线能谱分析,原铝灰中的主要物相为AlN、$MgAl_2O_4$、α-Al_2O_3、Al、β-Al_2O_3和少量氯盐钾盐和氟化物。采用凯氏定氮法测出AlN约占20.13%。

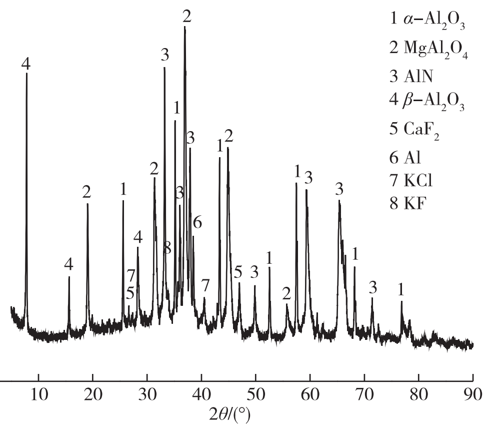


图1　二次铝灰的XRD谱

Fig. 1　XRD pattern of secondary aluminum dross

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度的影响

AlN的氧化随温度变化的规律和二次铝灰的重量变化随温度变化的规律如图2a所示。二次铝灰的重量随着焙烧温度的升高先增加后减小,在900 ℃时增重率达到最大。而AlN的氧化率曲线一直呈上升趋势。当焙烧温度到1 000 ℃时,AlN的氧化率达到95%以上,之后随着温度的升高,AlN的氧化率逐渐降低。这是由于,随着Al_2O_3的生成,AlN的表面被Al_2O_3包裹,阻碍氧气的扩散,使得AlN的氧化过程变慢。结合图2b有害元素的脱除率可知,在900 ℃后,F、Na和K元素的含量开始大幅度下降,Cl从800 ℃开始大部分已被去除。因此从900 ℃开始,失重的主要原因是铝灰中有害

元素随焙烧温度的升高而挥发。在 700～900 ℃，AlN 的氧化曲线与重量变化曲线斜率变化保持一致。多种化合物混合在一起会导致熔沸点比纯物质低，氯化物在 1 000 ℃时脱除率达到 98%；相反钠盐的沸点较高，当焙烧温度达到 1 300 ℃时，Na 的脱除率仅达到 40%；F 和 K 元素的脱除率在 1 100 ℃达到 60%以上，经检测，此时的 F 含量低于 10 mg/L，已达到国家标准。

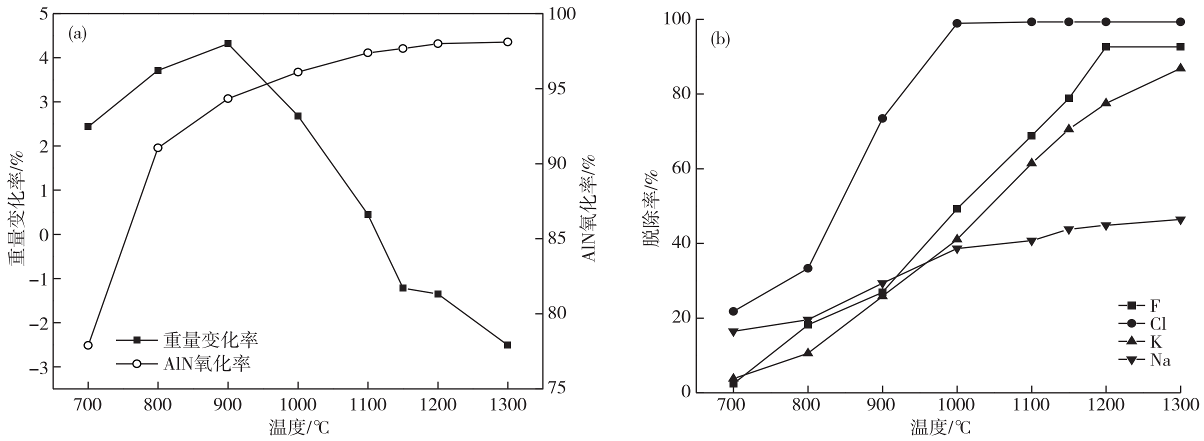


图 2　焙烧温度对重量和 AlN 氧化率(a)以及 F、Cl、K、Na 脱除率(b)的影响

Fig. 2　Effects of calcination temperature on weight and oxidation rate of AlN (a) and removal rate of F, Cl, K, and Na (b)

采用 XRD 对二次铝灰在不同温度下焙烧 2 h 的焙砂进行晶体结构和物相分析。由图 3a 可知，在焙烧温度为 700 ℃时，AlN 的衍射峰基本消失，此时 AlN 大部分被氧化生成 Al_2O_3，Al_2O_3 的衍射峰强对比未处理过的铝灰明显增强，但此时 AlN 的氧化率仅在 75%以上，说明还有部分 AlN 存在，由于含量过低 X 衍射未检测到，KCl 的衍射峰在 700 ℃之后也消失。金属 Al 的衍射峰有减弱的趋势，当焙烧温度达到 900 ℃时，金属 Al 的衍射峰完全消失，说明此时的金属 Al 已发生氧化转化成 Al_2O_3。在 900 ℃时出现了方钠石($Na_8Al_6Si_6Cl_2O_{32}$)，出现该物相的主要原因是 AlN 在氧化过程中结构变得疏松，导致其它元素固溶到 Al_2O_3 中形成了方钠石，但方钠石的稳定性较差，当温度到达 1 150 ℃时方钠石分解，其衍射峰也消失(图 3b)，此时 Cl 元素基本完全脱除。KF 的衍射峰在 1 100 ℃之后消失，此时 F 和 K 的去除率都在 60%左右。在 1 000～1 200 ℃，CaF_2 的衍射峰逐渐减弱直到消失，β-Al_2O_3 峰的强度自 1 000 ℃逐渐减弱。

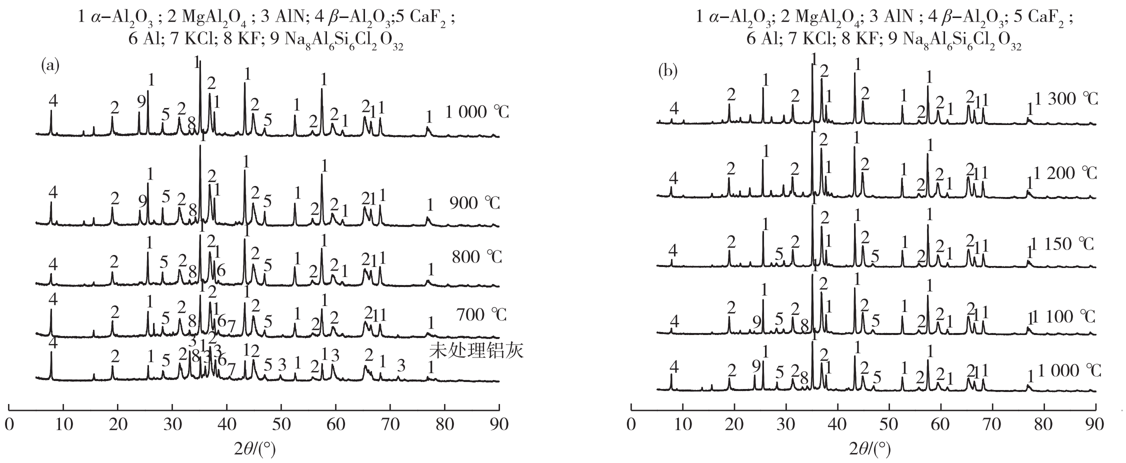


图 3　不同焙烧温度下焙砂的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of calcine at different calcination temperatures

2.2　焙烧时间的影响

通过温度试验可知，当焙烧温度为1 100 ℃时，AlN的转化率接近平稳，在保证AlN完全氧化的条件下，改变焙烧时间观察其影响。二次铝灰在1 100 ℃分别焙烧1、2、3、4、5 h，焙烧时间对二次铝灰的影响如图4a所示。随着焙烧时间的增加，二次铝灰的重量逐渐减小，且焙烧时间越长失重率越大。AlN的氧化随着焙烧时间的增加越来越完全，焙烧2 h及以上，AlN的氧化率达到97%。

有害元素脱除率随焙烧时间的变化如图4b所示。在1 100 ℃时，Cl元素的脱除率一直在99%以上，结合1 000 ℃焙烧2 h的数据，发现Cl的脱除主要与温度有关。F元素随着焙烧时间的增加脱除率逐渐上升，焙烧5 h时，F脱除率达到80%以上。K元素在焙烧2～3 h范围内脱除率增加较明显，由60%上升到73%。焙烧时间的增加对Na元素的脱除没有很大影响。

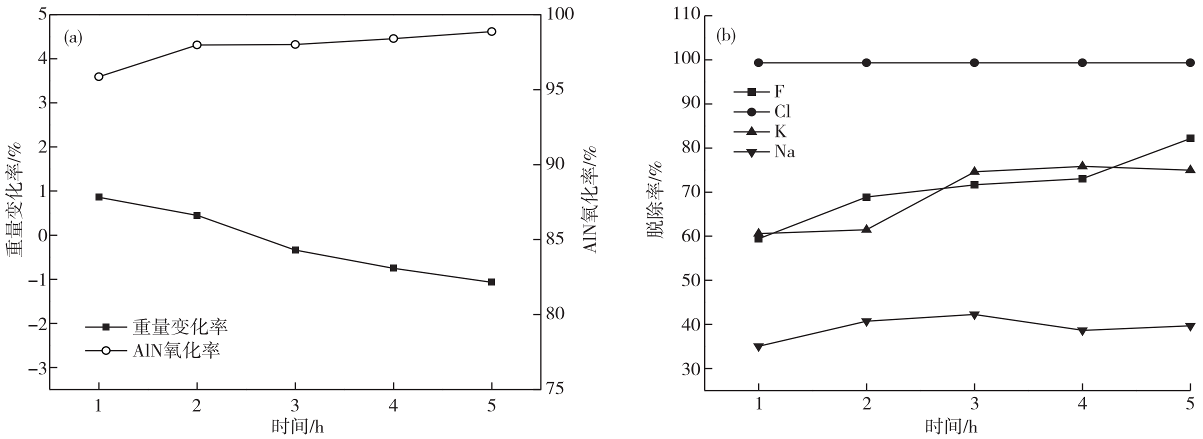


图4　焙烧时间对重量和AlN氧化率(a)以及F、Cl、K、Na脱除率(b)的影响

Fig. 4　Effects of calcination time on weight and oxidation rate of AlN (a) and removal rate of F, Cl, K, and Na (b)

二次铝灰在不同焙烧时间下焙砂的XRD谱如图5所示。从焙烧1 h到焙烧5 h，$MgAl_2O_4$的衍射峰峰强逐渐增强，焙烧5 h时CaF_2的物相消失，此时F元素的含量为0.51%。从工业角度分析，升高温度比延长焙烧时间有利，相比于1 150 ℃焙烧2 h其含量为0.21%可得出，升高温度比延长焙烧时间更有利于氟化物的脱除，且更具有经济效益。

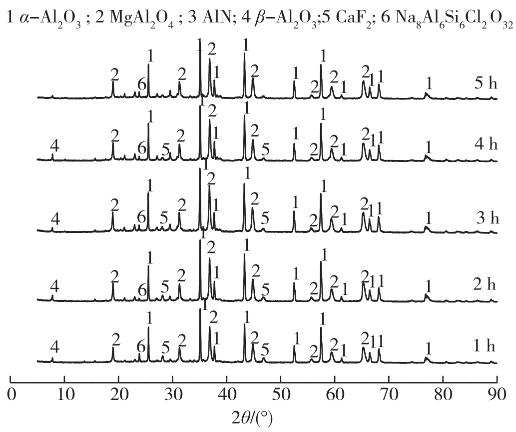


图5　不同焙烧时间下焙砂的XRD谱

Fig. 5　XRD patterns of calcine at different calcination time

2.3　富氧气氛对二次铝灰的影响

通入氧气对二次铝灰重量变化和AlN氧化的影响如图6a所示，在900～1 200 ℃，富氧气氛焙烧条件下的二次铝灰失重速率和AlN氧化的程度都高于在空气中焙烧，在900 ℃时，AlN氧化率已达到95%。这主要是由于氧气的通入提供了一个动态环境，加速了AlN的氧化。

从图6b可以看出，在相同温度条件下，氧气气氛焙烧F和K元素的脱除率效果好于在空气中焙烧，1 200 ℃下，K的脱除率从69%上升到84%，在1 100 ℃下，F的脱除率从70%上升到82%，这主要是由于通入气体增大了炉内的蒸汽压。

在富氧条件下二次铝灰的物相变化如图7所示，同样在900～1 100 ℃形成了方钠石，KF的衍射峰在1 000 ℃即开始消失，CaF_2的衍射峰在1 100 ℃开始消失，β-Al_2O_3峰的强度自900 ℃逐渐减弱，此结果与有害元素脱除速率相符合。

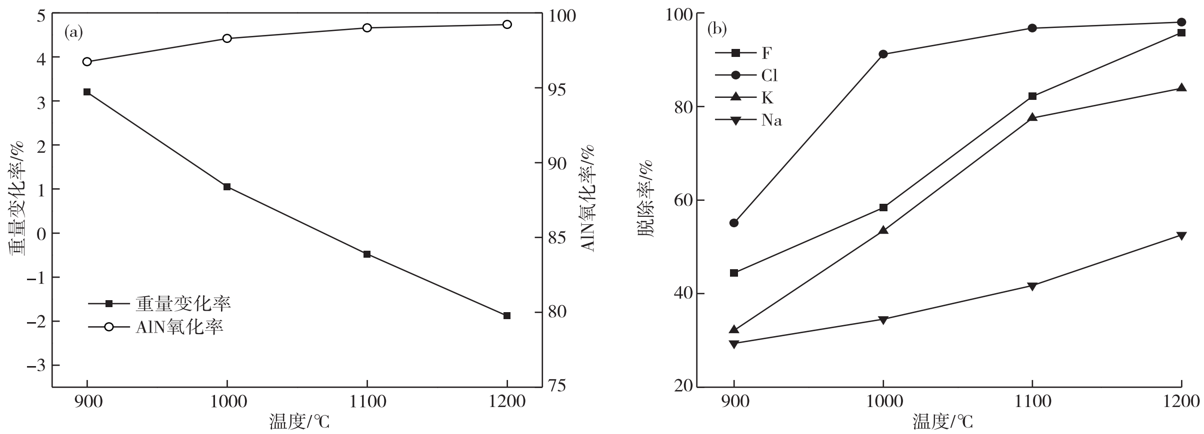


图 6　富氧气氛对重量和 AlN 氧化率(a)以及 F、Cl、K、Na 脱除率(b)的影响

Fig. 6　Effects of oxygen-rich atmosphere on weight and oxidation rate of AlN (a) and removal rate of F, Cl, K, and Na(b)

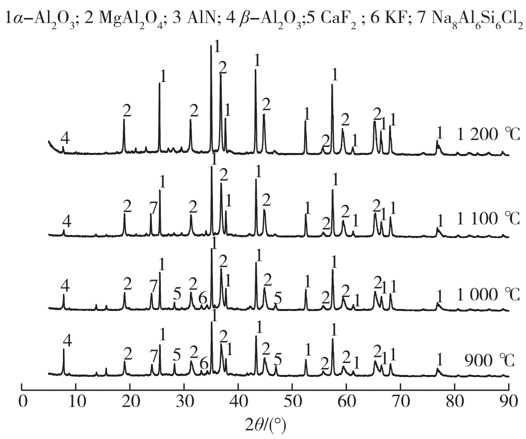
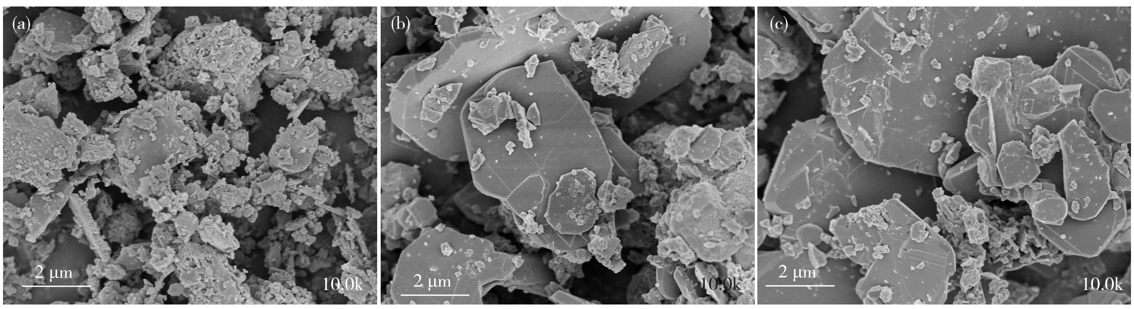


图 7　富氧气氛下焙砂的 XRD 谱

Fig. 7　XRD patterns of calcine at oxygen-rich atmosphere

2.4　二次铝灰焙烧前后的形貌分析

对焙烧前后的铝灰进行形貌分析，SEM 照片如图 8 所示。图 8a 为焙烧前样品的微观形貌，可以观察到存在多种形貌不同的颗粒，主要为粒状物和由几微米或更小的微细颗粒组成的团聚物，直径较大的粒状物为氧化铝，周围团聚的较小颗粒为 AlN 和盐类等各种杂相，这与 XRD 的结果一致。图 8b 为空气氛围下 1 100 ℃焙烧 3 h 后的样品，此时形貌发生了显著变化，主相氧化铝的颗粒变大，而代表其它相的颗粒急剧减少，说明经过焙烧以后大部分 AlN 转化为氧化铝，盐类已挥发。图 8c 为富氧条件下 1 100 ℃焙烧 2 h 的样品形貌，可以看到，虽然焙烧时间缩短，但是杂相颗粒相比于图 8b 有一定程度的减少，这证明了通入氧气更有利于杂质元素的去除以及相的转化。



(a)未处理铝灰　　(b)1 100 ℃焙烧3 h　　(c)富氧气氛下1 100 ℃焙烧2 h

图 8　二次铝灰的 SEM 形貌

Fig. 8　SEM photographs of secondary aluminum dross

3　结论

1)焙烧温度和有氧气氛是影响有害元素脱除的主要因素，焙烧温度达到 1 100 ℃即可完全脱除 Cl、F 元素以及大部分 K 元素，在 1 300 ℃以下对 Na 的挥发效果不够显著。影响 AlN 氧化的主要因素是氧气气氛，在富氧条件下，随着焙烧温度的增加，AlN 的氧化程度越来越高，1 000 ℃时氧化率已达

到98%,基本全部氧化成 Al_2O_3。

2)二次铝灰在1 100 ℃时F元素的含量已不属于危险废弃物,但若直接堆存或填埋会资源浪费,将处理过的二次铝灰用于生产耐火材料具有一定的经济效益。

参考文献

[1] 王海北.我国二次资源循环利用技术现状与发展趋势[J].有色金属(冶炼部分),2019(9):1-11,17.
WANG H B. Status and prospect on recycling technologies of secondary resources in China[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2019(9):1-11,17.

[2] NAVID H J,STARK T D,ROPER R. Classification and reactivity of secondary aluminum production waste[J]. Journal of Hazardous,Toxic,and Radioactive Waste,2014,18(4):04014018.1-04014018.11.

[3] 李菲,郑磊,冀树军,等.铝灰中铝资源回收工艺现状与展望[J].轻金属,2009(12):83-85.
LI F,ZHENG L,JI S J. et al. The status quo and prospects of the techniques of aluminium dross resources recycling[J]. Light Metals,2009(12):83-85.

[4] 梁诚,彭建平,狄跃忠,等.铝灰中铝及其氧化物回收方法现状[J].矿产保护与利用,2019,39(3):37-41.
LIANG C,PENG J P,DI Y Z,et al. Research status of recovery methods of aluminum and its oxide in aluminum ash[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2019,39(3):37-41.

[5] GUO J. Recycling and utilization of the electrolytic aluminium ash and slag[J]. Materials Review,2013,40(1):40-82.

[6] 杨航,申士富,刘海营,等.二次铝灰工艺矿物学特性研究[J].有色金属工程,2019,9(10):117-124.
YANG H,SHEN S F,LIU H Y,et al. Study on mineralogical characteristics of secondary aluminum ash[J]. Nonferrous Metals Engineering,2019,9(10):117-124.

[7] YOSHIMURA H N,ABREU A P,MOLISANI A L,et al. Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories[J]. Ceramics International,2006,34(3).581-591.

[8] 张晶,李风亭,张冰如.用铝灰制备氢氧化铝的试验研究[J].湿法冶金,2007,26(4):206-208.
ZHANG J,LI F T,ZHANG B R. Preparation of aluminum hydroxide from aluminum ashes[J]. Hydrometallurgy of China,2007,26(4):206-208.

[9] 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 L L,SONG M,JIN Q. Research progress of recovery and utilization of aluminum dross[J]. Inorganic Chemicals Industry,2018,50(8):6-10.

[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 S,LIU W C,LIU Z K,et al. Technical state and prospect of aluminum dross[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2018(10):25-30.

[11] 张宁燕.碱法焙烧脱除二次铝灰中的氟、氯元素及铝的回收[J].新疆有色金属,2019,42(2):47-49.
ZHANG N Y. Removal of fluorine,chlorine and aluminum in secondary aluminum ash by alkaline roasting[J]. Xinjiang Nonferrous Metals,2019,42(2):47-49.

[12] 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.

[13] 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 L H. Study on transformation of aluminum nitride in aluminum dross in roasting and hydrolyzing process[D]. Shenyang:Northeastery University,2015.