



二次铝灰的脱氮处理及再生利用

案例制作：林高用 教授

中南大学材料科学与工程学院





目 录

- 1 案例背景与来源
- 2 基于响应面法的二次铝灰脱氮工艺参数优化
- 3 工厂实施方案设计
- 4 免烧砖制备
- 5 总结与思考



1

案例背景



■ 铝灰的来源、分类及性质

铝工业生产过程中产生大量**铝灰**，铝灰是重要的二次铝资源。铝灰的来源可归纳为以下3个部分：

- (1) 在氧化铝经熔盐电解生产铝的过程中，由于操作和测定器具的携带、阳极更换、出铝、铸锭，会产生一定量的铝灰。一般**每生产1原铝产生30~50 kg铝灰**。
- (2) 铝在消费应用过程中，由于配制合金、多次重熔、铸锭锯切、零部件浇铸或锻造、挤压、轧制、切削加工等，也会产生铝灰或废杂铝。**1吨铝在加工应用的全过程大约产生30~40 kg铝灰**。
- (3) 废铝再生过程中的铝灰。废铝再生并重新加工成制品的回收率一般为75%~ 85%，**再生1吨废铝产生产生150~250 kg铝灰**。

目前，铝灰主要有一次铝灰和二次铝灰，如图所示。

(1) **一次铝灰 (如图1)** :
将原生铝生产过程中所产生的铝渣定义为一次铝灰，其金属铝含量20%~ 70%;

(2) **二次铝灰 (如图2)** :
将一次铝灰中不适合回收的部分以及回收过程中所产生铝渣定义为二次铝灰，其金属铝含量12%~ 20%。后续处理难度极大。



图1 一次铝灰 (白灰)



图2 二次铝灰 (黑灰)

回收金属铝后二次铝灰含铝量较低，主要成分为 Al_2O_3 、 AlN 、 SiO_2 ，还含有一定量的 NaCl 、 KCl 等盐类物质、其他金属氧化物（如 Fe_2O_3 ）等，具体成分含量如表1所示，组成较为复杂。我国《国家危险废物名录》（2019）明确规定：电解铝过程中电解槽维修及废弃产生的废渣、铝火法冶炼过程中产生的初炼炉渣以及电解铝过程中产生的盐渣、浮渣等均属于危险固体废弃物。

表1 二次铝灰成分表

成分	Al	Al_2O_3	AlN	SiO_2	其他
含量/wt%	5~20	20~60	10~30	15~25	30~50

二次铝灰铝含量达不到重熔要求或者经济效益低，因此其主要处理方式
为堆存或填埋，少部分用于制备净水剂、回收盐类或者建筑用材料等。

铝灰中的**AIN**是一种有害成分，容易与水反应生成一种恶臭气体**氨气**，
并且在碱性条件下反应尤为剧烈。反应方程式为：



二次铝灰容易释放氨气的特性不仅严重影响周围人们的生存环境，而且
也给回收利用带来诸多不便。因此，二次铝灰的脱氮化处理以及资源化利
用势在必行！

非法倾倒铝灰渣，5宗涉刑案件移送公安



广州日报

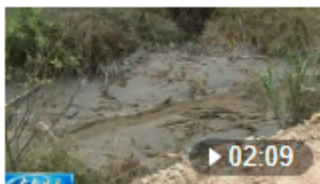
发布时间：05-13 08:20 | 《广州日报》官

铝灰入危 铝行业环保成本面临大增风险

来源：上海有色网

来说两句 手机免费看资讯 财富号入驻直达

打击“废铝灰”乱倾倒 守护黄河生态在行动



视频：[非法铝灰厂污泥横流淹没千亩良田](#)

简介：剧情：位于广东省肇庆市和清远市交界处的一座非法...

来源：搜狐视频 发布时间：2017-10-13

■ 铝灰的回收方式

一次铝灰中金属铝含量高达80%，具有很高的回收利用价值。目前，一次铝灰的利用主要用于回收金属铝，部分用作钢铁冶炼脱氧剂，部分金属铝含量较低的一次铝灰用于制备无机非金属材料等。

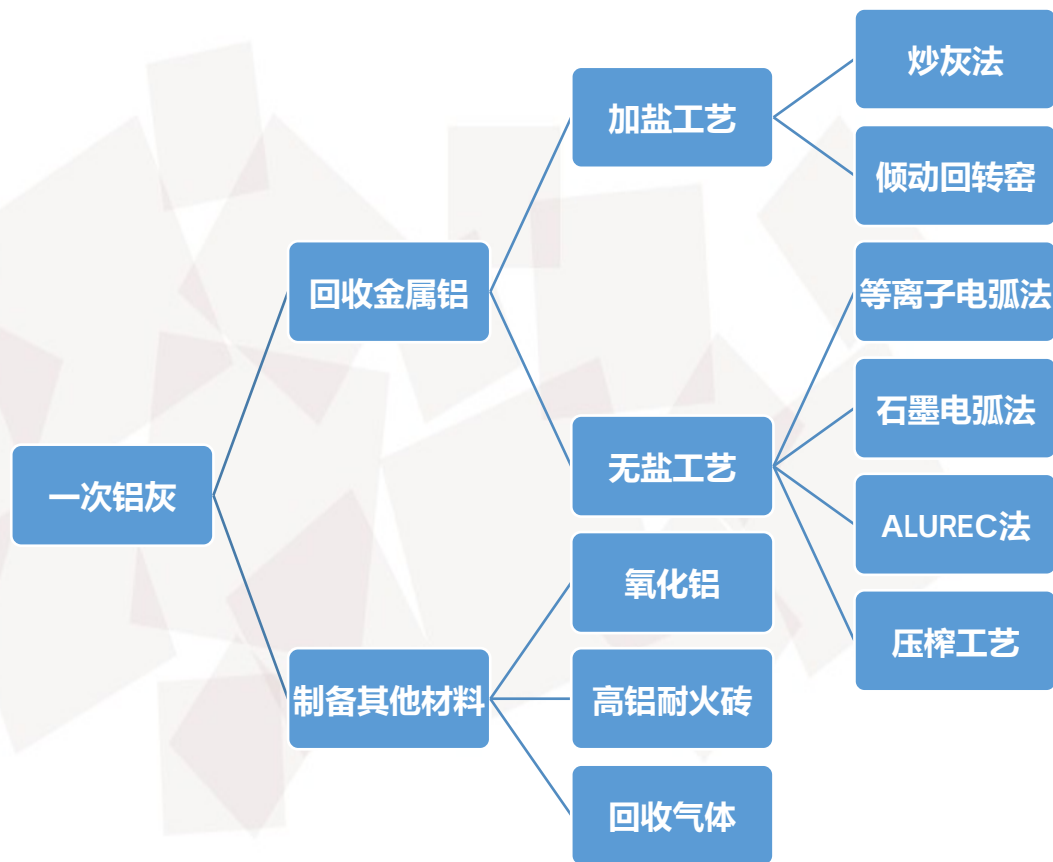


图3 一次铝灰的回收利用及工艺

二次铝灰由于金属铝含量较低，通常主要用于制备净水剂、制备氧化铝、制备建筑材料以及回收其中的盐类和气体等。

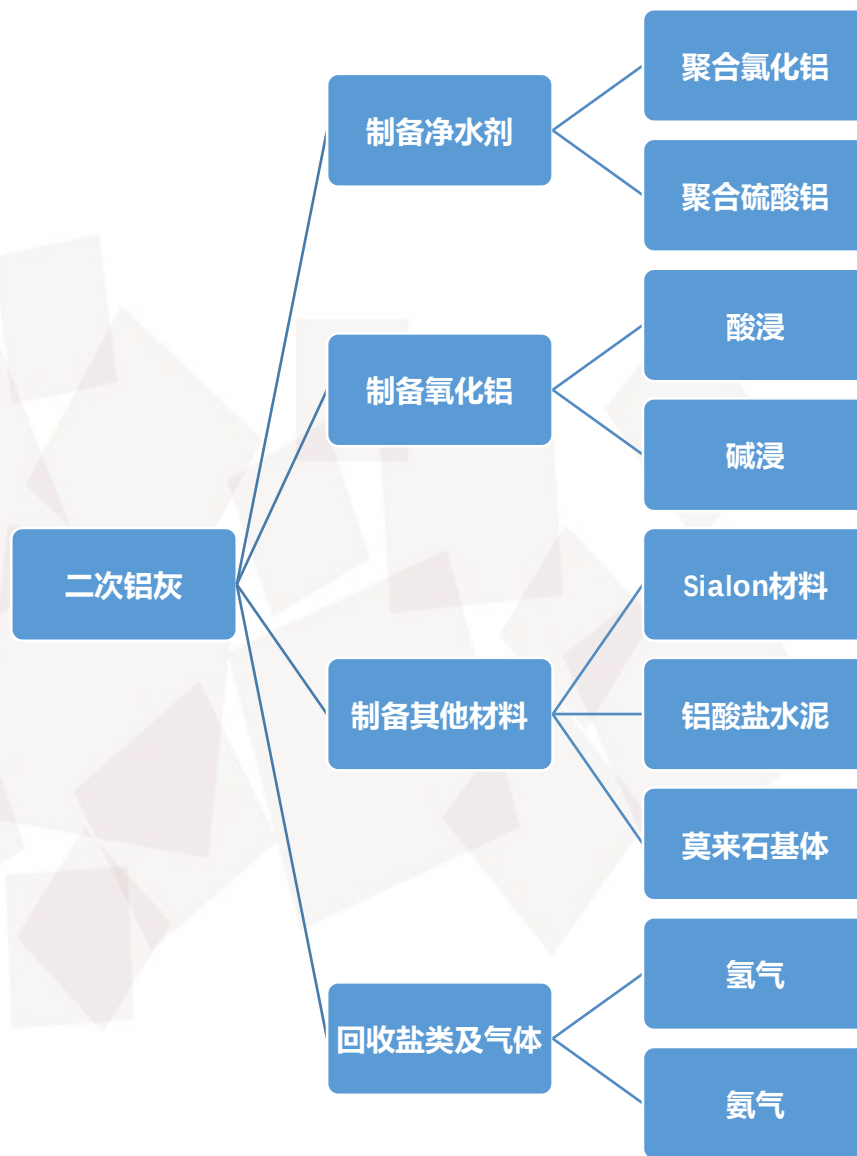


图4 二次铝灰的回收利用

■ 当前二次铝灰回收存在的问题

工艺流程繁琐复杂

需要配套复杂设备

处理不当造成二次污染

资源浪费
环境污染

未形成大规模消化，
行业问题依然突出！



图5 工厂内堆积的二次铝灰



图6 未处理排放造成的污染

合作企业现存问题

企业面临的问题

危害工人
健康

浪费资源，
占用厂地

企业缺乏的条件

- 企业缺少材料检测设备，对于铝灰的成分认识不足；
- 对于二次铝灰的危害缺少足够认识
- 对于免烧砖制备缺少理论和经验

二次铝灰得不到有效处理

本案例结合企业急需解决的难题，以期望妥善处理二次铝灰。结合热力学原理以及响应面试验设计与优化方法，采用火法焙烧工艺对二次铝灰进行脱氮处理，并以脱氮后的二次铝灰为主要原料制备免烧砖，实现二次铝灰的资源化再生利用。

焙烧
脱氮

响应
面法

免烧
砖

元素及物相分析

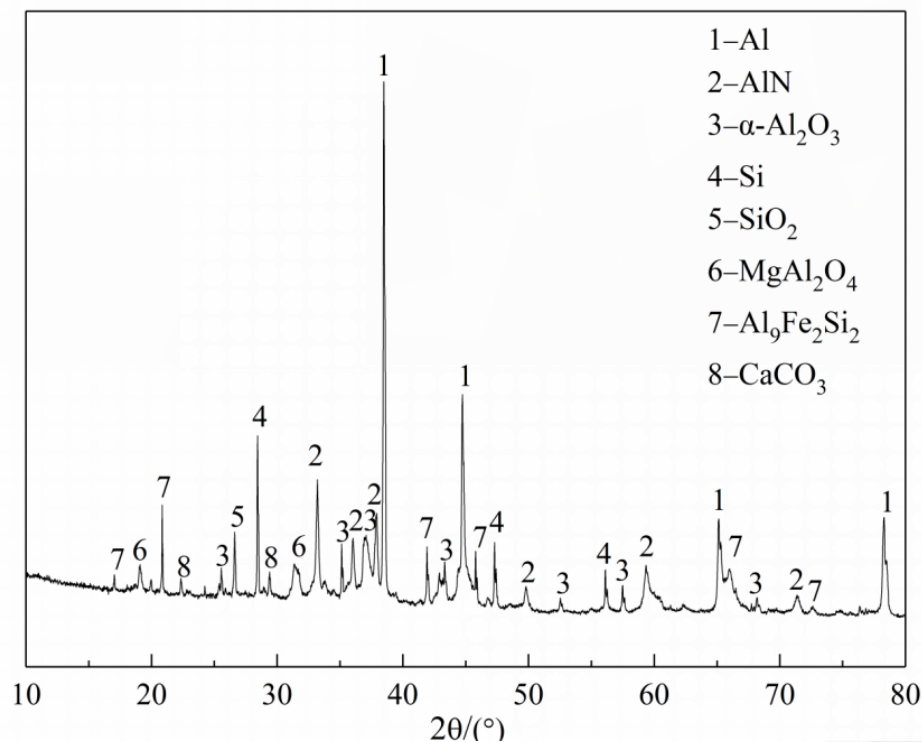


图7 二次铝灰的XRD图谱

可以看出二次铝灰所含元素种类较多且复杂，主要是铝和氧，此外还有少量的铁和氯。物相组成主要为Al、 α - Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 以及AlN。经过中和滴定法分析，铝灰中AlN质量分数为14.53%。

表2 二次铝灰化学成分 (wt%)

Al	O	Si	Mg	Ca	Fe	Cl	Others
44.196	33.184	6.399	4.322	3.198	2.482	1.729	4.49

■ CCD方案设计

试验设计方法选用中心组合设计(Central Composite Design, CCD), 考虑到试验的可操作性, 焙烧温度、保温时间以及冰晶石含量的上下极值分别取784℃和616℃、217min和133min、23.4%和6.6%。

表3 中心组合设计的编码变量和实际变量

变量X范围	实际变量X			编码变量Z
	焙烧温度, $X_1/^\circ\text{C}$	保温时间, X_2/min	冰晶石, $X_3/\text{wt}\%$	
上水平	650	150	10	-1
零水平	700	175	15	0
下水平	750	200	20	1
上极值	784	217	23.4	1.682
下极值	616	133	6.6	-1.682
标准差	50	25	5	

结果与讨论

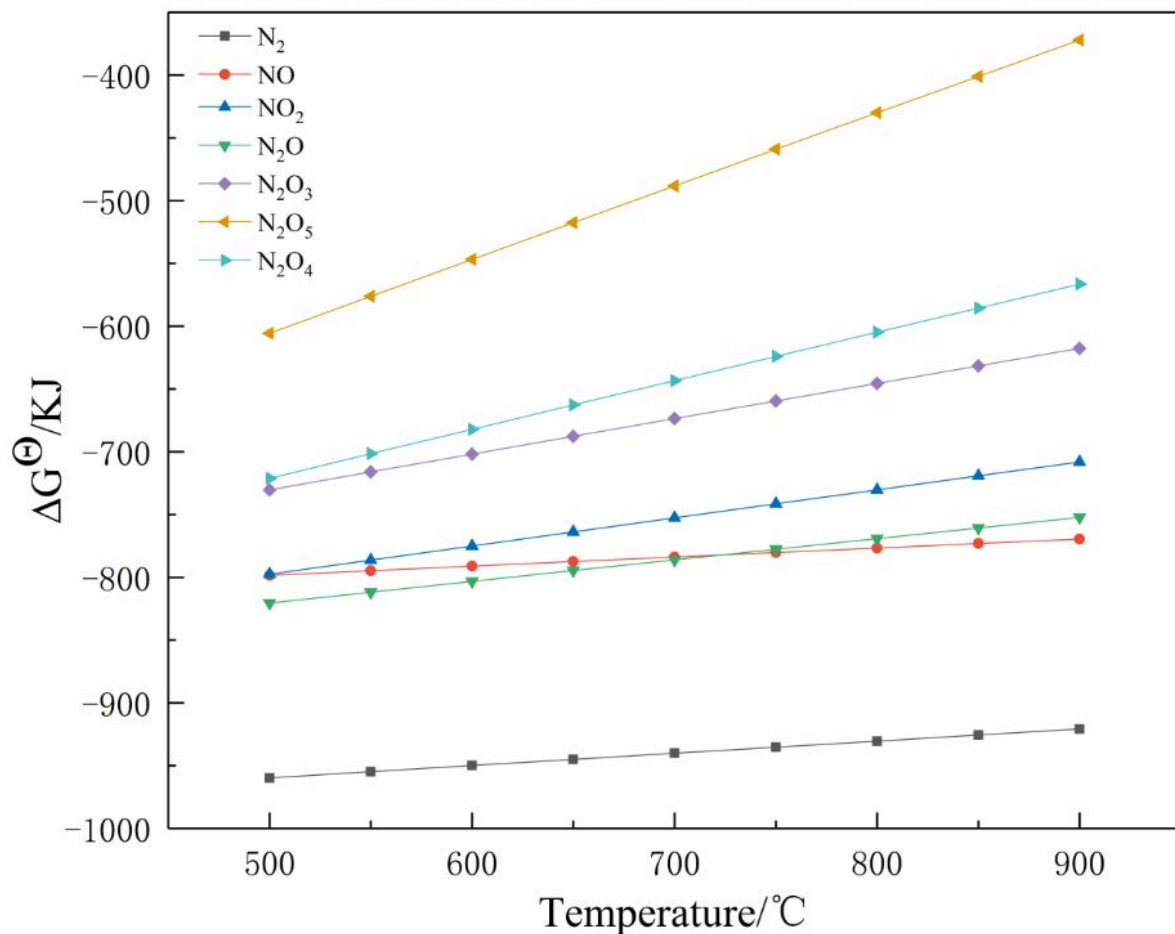


图8 AlN与O₂反应的 ΔG -T 热力学图

由图8 ΔG -T 热力学图可以看出，在空气中AlN在的热稳定性不好，各反应的吉布斯自由能在实验温度范围内全部为负值，说明这些反应在热力学上都可以自发进行，反应生成N₂的吉布斯自由能变最小，因此，根据最小吉布斯自由能原理，在500℃到900℃温度范围AlN和O₂反应最容易生成N₂，这为焙烧脱氮的实际应用提供理论依据。



图9 二次铝灰焙烧前后的像：(a) 焙烧前 (b) 焙烧后

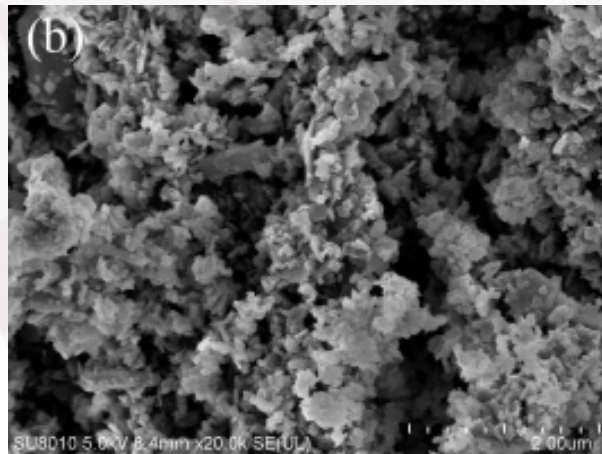
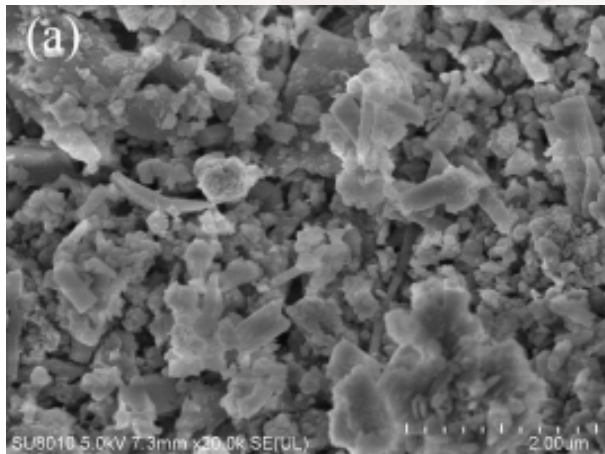


图10 二次铝灰焙烧前后的SEM像：(a) 焙烧前 (b) 焙烧后

取焙烧之后脱氮率最高的二次铝灰（焙烧温度784℃，保温时间175min，冰晶石含量15%）进行对比分析。图9为二次铝灰焙烧前后的宏观形貌，可以看出颜色发生明显改变，由焙烧前的深黑色变为灰白色。微观形貌如图10所示，焙烧后颗粒间存在粘连、团聚现象，这导致比表面积下降。

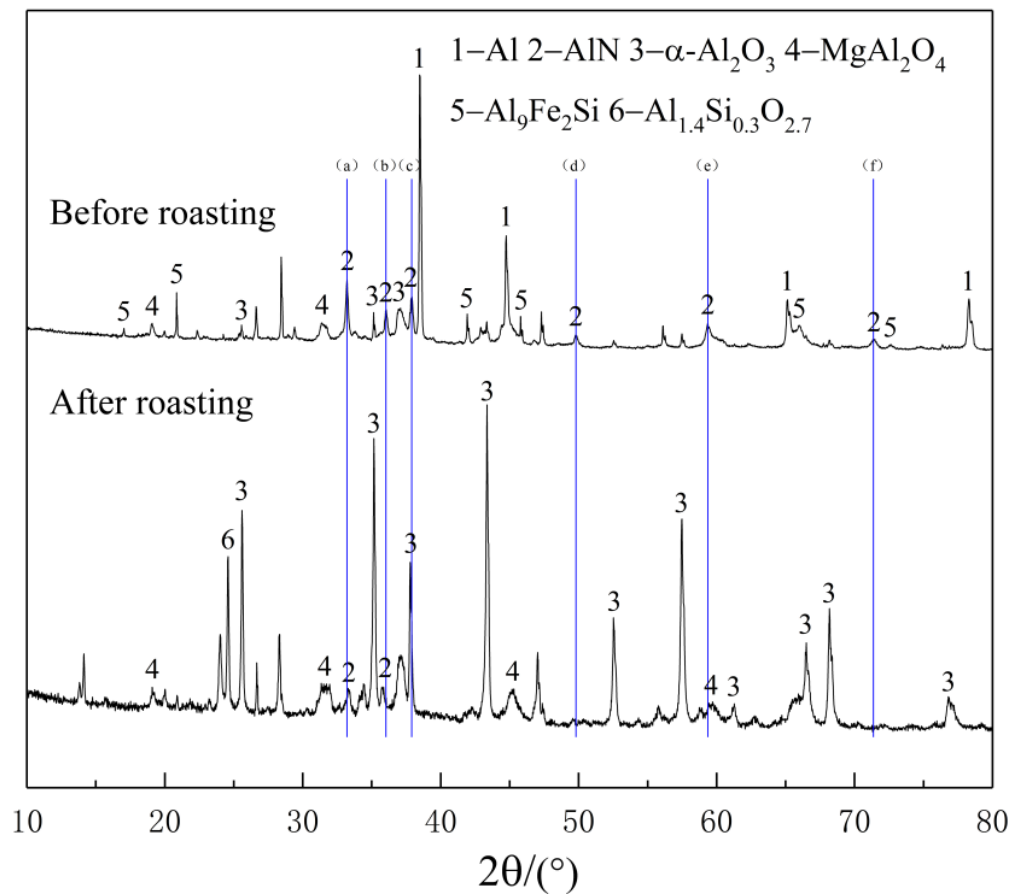


图11 焙烧前后二次铝灰XRD图谱

由图11可知，焙烧前含Al相主要为Al、AlN、 α - Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 以及 $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}$ ，焙烧之后Al衍射峰消失，继而出现新的 α - Al_2O_3 衍射峰，说明Al氧化为 α - Al_2O_3 ，同时焙烧之后出现新的物相 $\text{Al}_{1.4}\text{Si}_{0.3}\text{O}_{2.7}$ 。图中的蓝色竖线标记了AlN衍射峰的位置。a、b、c、d、e线对应的衍射角度分别为 33.2° 、 36° 、 37.9° 、 49.8° 、 59.4° 、 71.3° ，可以看出，经过焙烧处理后，AlN在 33.2° 、 36° 的衍射峰明显减弱，且其他衍射峰消失，表明AlN在焙烧过程中发生反应，变为 α - Al_2O_3 ，通过焙烧二次铝灰很好地实现脱氮处理。

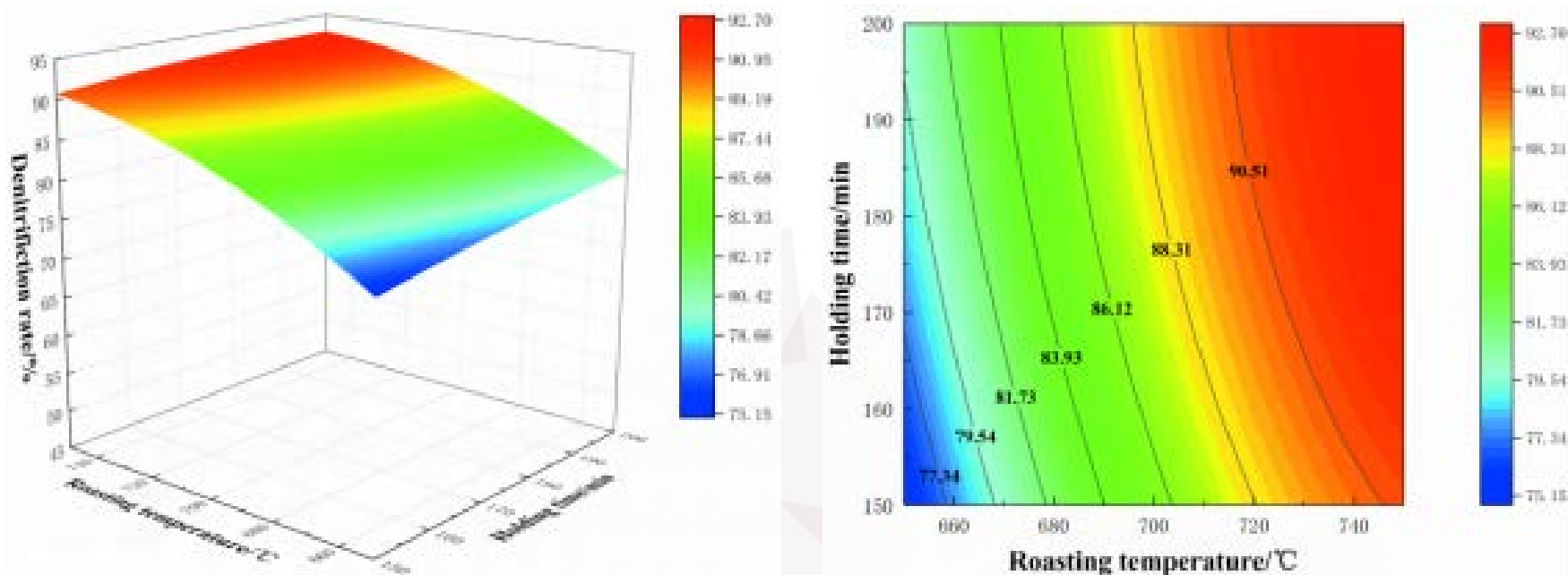


图12 $Y=F$ (焙烧温度, 保温时间) 响应面图及等高线图

由图12可以看出, AlN氧化反应主要集中于反应初期的150min内, 与焙烧温度相比, 焙烧时间对于脱氮率影响较小, 焙烧温度对于脱氮率影响较为显著。出现这样的现象是由于 AlN的氧化在初始阶段由表面反应控制的, 然后是扩散控制。反应初期的150min内, AlN与氧气的气固反应界面较大, 因此反应程度较高。随着反应进行, 在AlN表面形成的氧化铝膜厚度逐渐增加, 阻碍了氧气与AlN的接触, 使得反应气体的扩散速率降低, 导致反应滞缓。

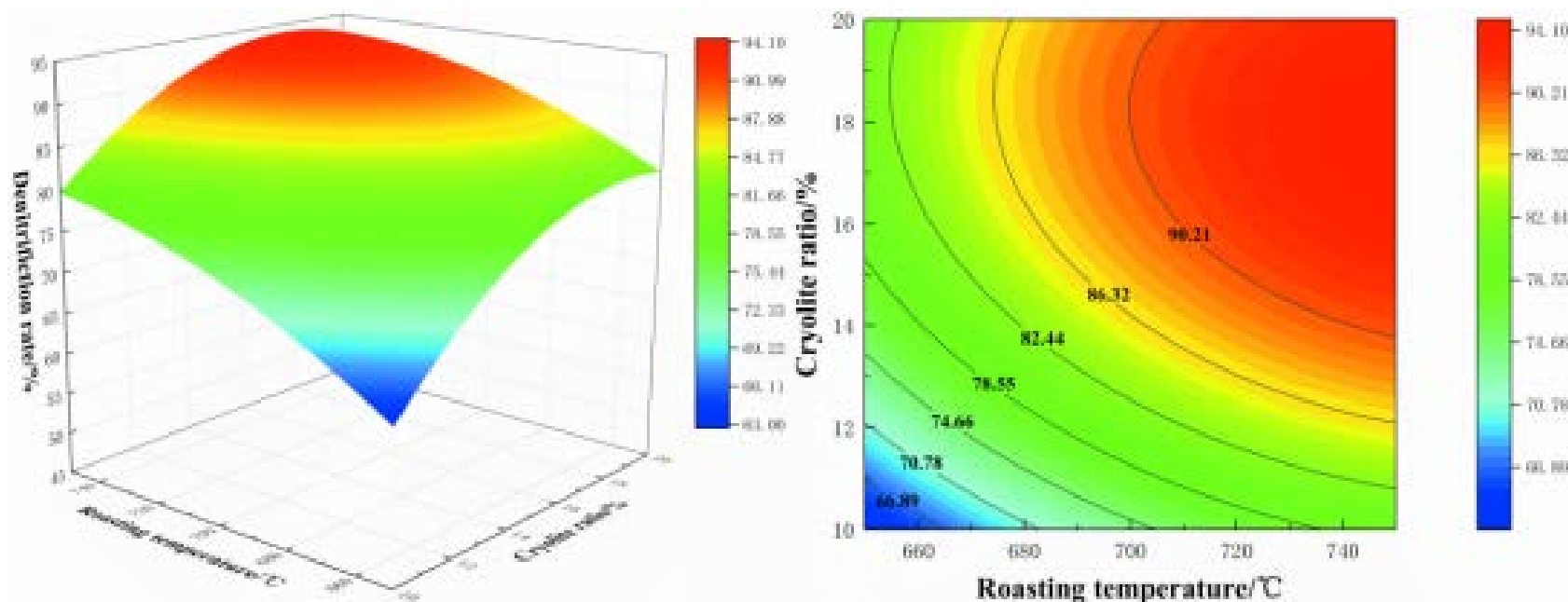


图13 $Y=F$ (焙烧温度, 冰晶石含量) 响应面图及等高线图

从图13三维响应面图中很容易看出, 冰晶石含量对于脱氮率有着显著影响。随着冰晶石含量的增加, 脱氮率大幅增加, 但是当冰晶石含量超过一定范围时, 脱氮率反而下降, 说明冰晶石含量对于脱氮率存在一个最优值。在试验过程中发现, 添加冰晶石焙烧二次铝灰出现烧结现象, 并且随着冰晶石含量的增加烧结越严重。

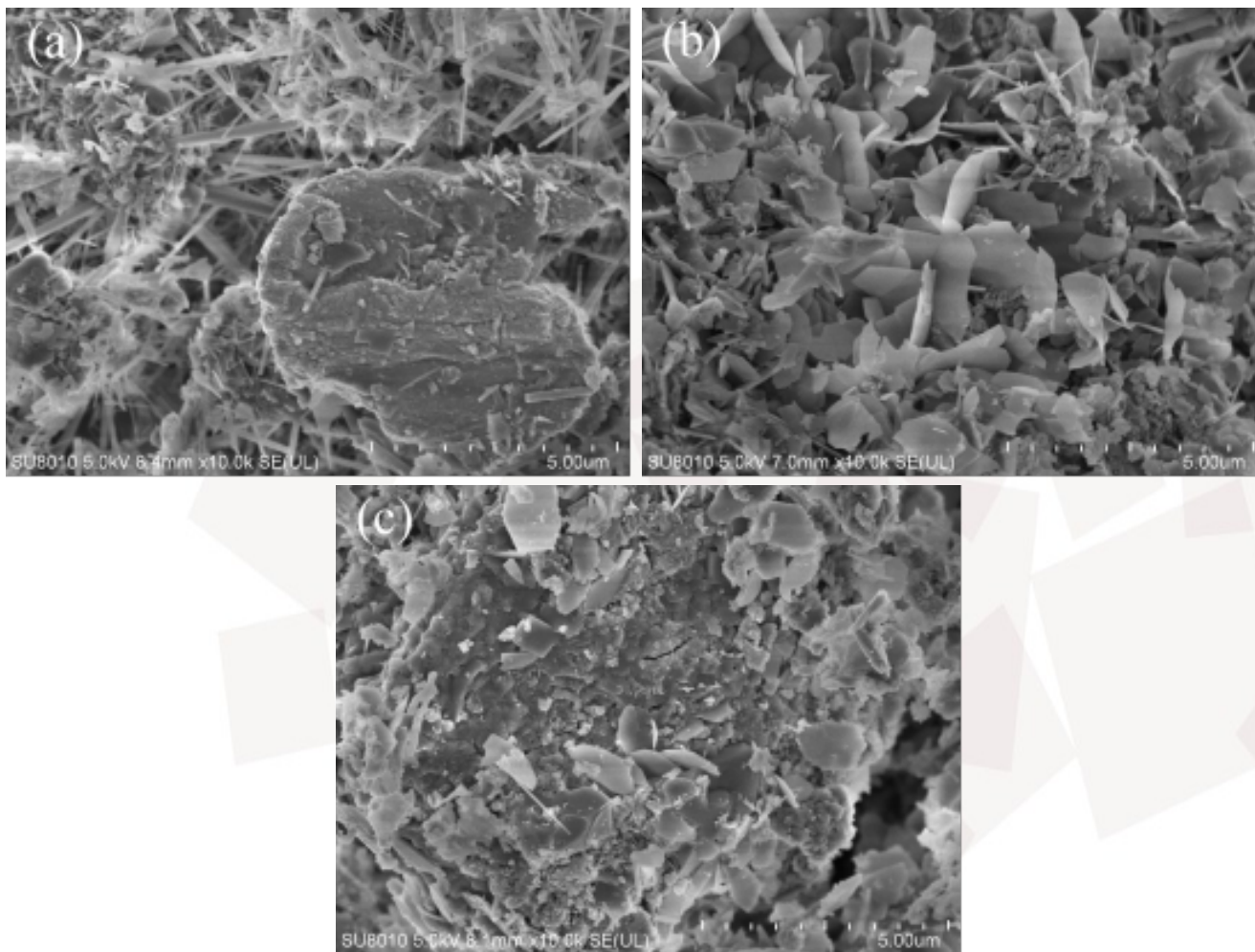


图14 不同冰晶石含量的烧结表面SEM像
(a) 6.6% (b) 15% (c) 23.4%

冰晶石含量为6.6%时烧结表面主要由针状物组成，孔隙较多，而冰晶石含量为15%时烧结表面则由片状物组成，23.4%时片状物减少，形成大尺寸物质，烧结表面也变得更为致密。通常冰晶石在电解铝工业作助熔剂，在二次铝灰中可能起到烧结助剂的作用。因此，随着冰晶石含量的增加二次铝灰烧结程度越来越高，这也就严重影响氧气扩散到反应界面，当冰晶石含量超过某个最优值时，烧结对于氧化反应的阻碍作用已经大于冰晶石对于氧化反应的促进作用，导致脱氮率降低。

表4 CCD试验结果

Number	Roasting tem	Holding time	Cryolite ratio	Denitrification	Desirability	
1	<u>750.000</u>	<u>193.826</u>	<u>17.674</u>	<u>94.593</u>	<u>0.869</u>	<u>Selected</u>
2	750.000	193.987	17.677	94.593	0.869	
3	749.999	193.703	17.675	94.593	0.869	
4	750.000	194.134	17.683	94.593	0.869	
5	749.997	193.693	17.653	94.593	0.869	
6	749.999	194.341	17.663	94.593	0.869	
7	749.990	193.537	17.679	94.593	0.869	
8	749.997	193.409	17.687	94.593	0.869	
9	749.997	193.365	17.664	94.593	0.869	
10	749.997	193.508	17.650	94.593	0.869	

利用Design Expert软件的优化功能，通过对试验数据的分析，求得理想工艺参数组合为：焙烧温度750℃，保温时间194min，冰晶石含量17.7%，在此条件下脱氮率为94.59%。经过验证，实际脱氮率为94.71%。

■ 工艺流程

熔炼铝合金时，由于熔渣和其他重金属与铝混合物在熔炼炉底部及炉壁的沉积，不仅影响炉体的容量及热能的吸收，而且还会使铸锭产生气泡或者夹杂，最终影响生产效率、生产成本及产品质量，因此生产一定时间后必须**清炉**。企业实际生产中以清炉余热作为焙烧热源。具体工艺流程如图所示。

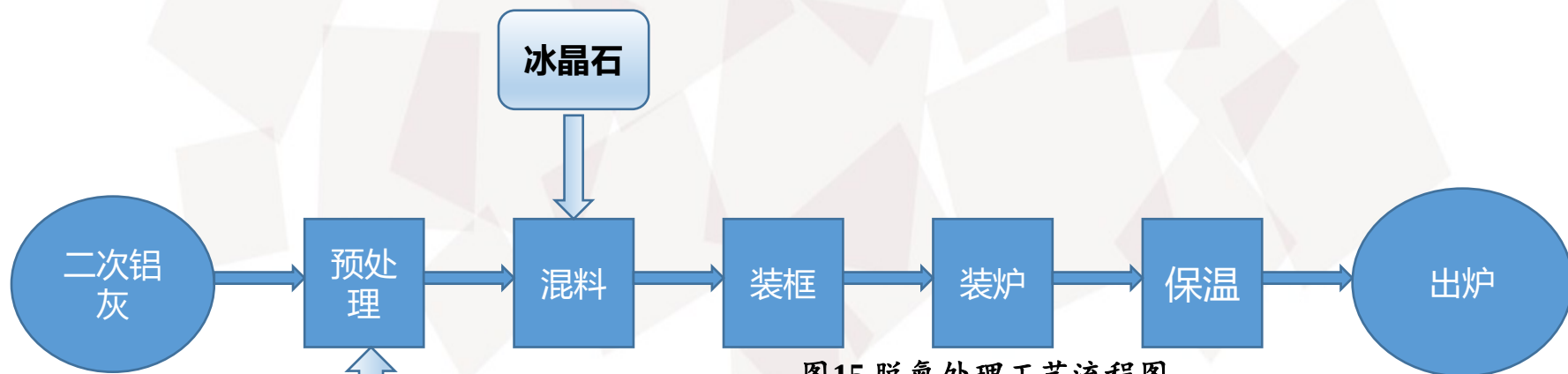


图15 脱氮处理工艺流程图

清炉时炉内温度很高，尤其大修时需要烘炉，温度更高。在高温下将铝灰装框放入炉内，随炉从高温自然降温，其高温热量足以使铝灰中的绝大部分AlN分解。

■ 料框设计与排布



图16 双室熔炼炉外形图

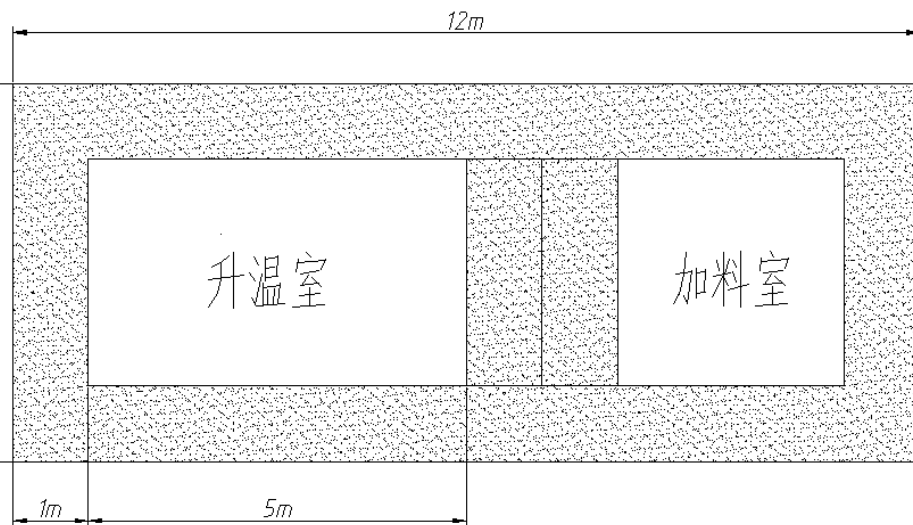


图17双室炉尺寸图

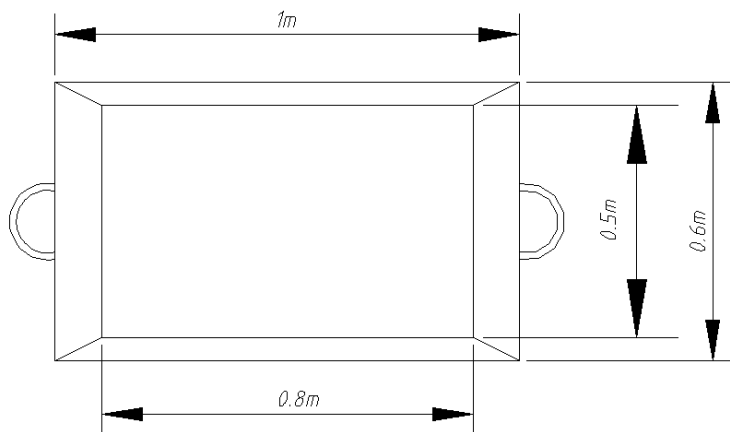


图18 料框尺寸图（俯视）

- 升温室内部尺寸为 $5\text{m} \times 3\text{m}$ ；加料室内部尺寸为 $3\text{m} \times 3\text{m}$ ；炉壁厚度为 1m ；两室中间的隔墙厚度为 2m 。
- 料框上、下宽度分别为 0.6m 、 0.5m 。上、下长度分别为 1m 、 0.8m ；料框高度 0.4m ；料框壁厚 5mm ；吊环为半圆形吊环，直径 0.1m ；

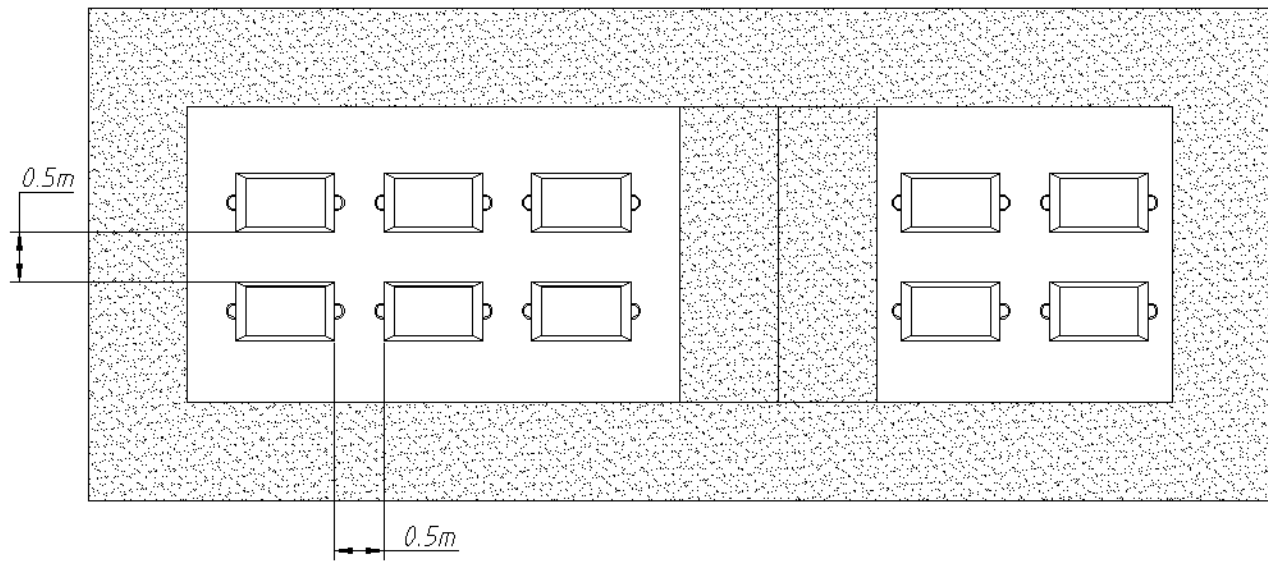


图19 料框在炉膛内的排布

料框排布如图19所示，我们在长度方向和宽度方向都设置了合理的间隔距离，在保证较大限度利用空间的同时，能够避免在料框送进送出过程中，料框之间发生碰撞或料框碰撞到炉膛内壁。每次清炉，两个炉膛共可以放置10个料框。

实验表明，脱氮率达到85%以上，二次铝灰遇水遇碱即无明显难闻气味。因此，根据响应面模型，在铝灰中添加冰晶石含量为11%，既节省成本，又能实现二次铝灰的有效脱氮。

■ 二次铝灰年处理量计算

由料框在炉膛内的排布图可见：每一次清炉，总共可以放入10个料框。单个料框所装的二次铝灰质量约为208.25kg，因此清炉一次总共能够处理的二次铝灰质量 $M=208.25 \times 10=2082.5\text{kg}$ 。假设清炉频率为2次/月，则一月清炉2次，一年总共清炉24次，一年总计处理二次铝灰质量为 $24 \times 2082.5=49980\text{kg}=49.98\text{t}$ 。

目前，该企业平均每月产生铝灰大约4.0吨，因此，按照本设计的方案，利用一台65吨双室熔炼炉的清炉余热，可以有效处理其全部铝灰废渣。

由于二次铝灰中主要成分为氧化铝、二氧化硅等具有隐性活性的物质，因此可以以脱氮后的二次铝灰为主要原料制备**免烧砖**。原料配比为二次铝灰35%，熟石灰14%，半水石膏5%，水泥4%，矿渣粉10%，粉煤灰15%，沙子17%，成型压力30MPa。常规养护28天，制备的免烧砖抗压强度达到39.6MPa，达到MU30强度等级(JC/T 525—2007)。工艺流程图如图20所示。

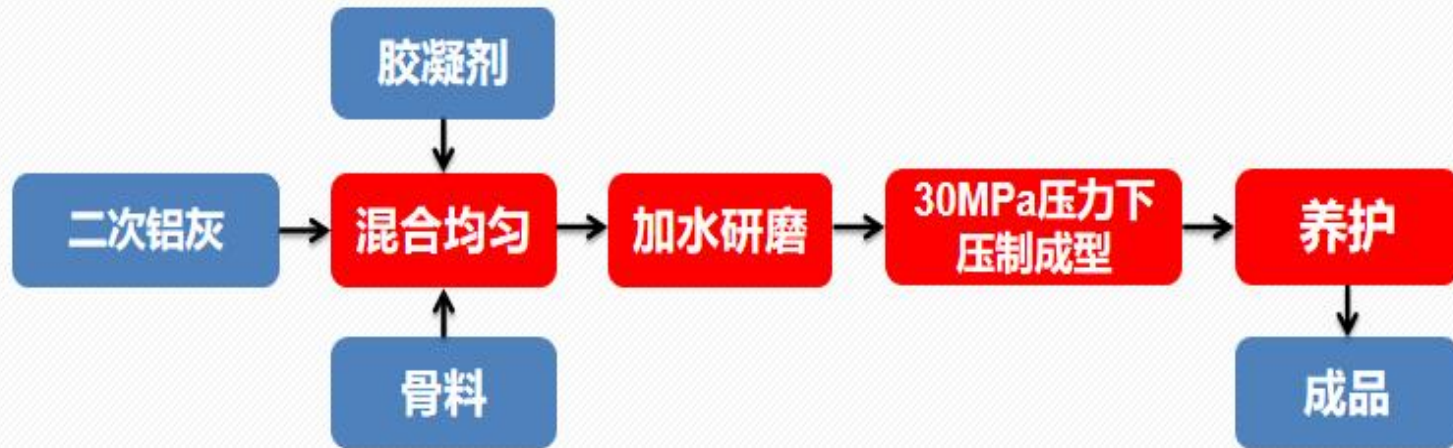


图20 免烧砖制备流程

免烧砖是一种是利用粉煤灰、煤渣、煤矸石或者其他工业废渣的一种或几种为主要原料，加入少量的水泥、外加剂和水混合搅拌，用压砖机半干法压制成砖块，然后自然养护一段时间，不经高温煅烧而制造的一种新型墙体材料该产品符合中国“保护农田、节约能源、因地制宜、就地取材”的发展方针。二次铝灰中含有大量的氧化铝、二氧化硅等活性物质，因此以二次铝灰为主要原料可以制备出免烧砖。制备过程中发生的化学反应有：

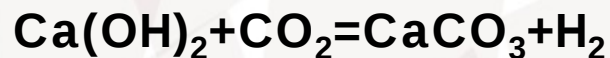
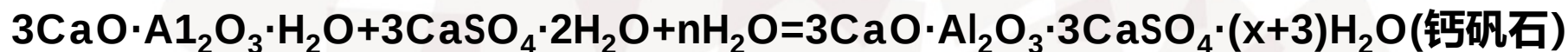


图21 本案例利用脱氮二次铝灰制备的免烧砖

本案例针对铝加工行业所产生的危险固体废弃物二次铝灰，采用火法焙烧工艺去除其中的有害物质 AlN 。根据响应面模型，二次铝灰焙烧脱氮最佳工艺参数组合为：**焙烧温度 750°C ，保温时间 194min ，冰晶石含量 17.7%** ，在此条件下，脱氮率预测值为 94.59% ，实际值为 94.71% ，相对误差仅为 0.13% ，脱氮后二次铝灰中 AlN 含量仅为 0.55% 。同时，结合企业生产实际，以清炉余热为热源，并设计出工厂脱氮方案流程，达到降低成本的目的。**以脱氮后的二次铝灰为主要原料制备出强度到达 MU30 等级（ JC/T 525—2007 ）的高强度免烧砖**，实现其无害化和资源化利用，为二次铝灰的大规模处理开辟了新的途径。



思考题：

- 1、什么是表面反应控制？什么是扩散控制？二者有何区别？
- 2、免烧砖强度形成机理还有哪些？
- 3、你的家乡是否存在工业固废污染问题？能否用你的专业知识为家乡解决此类问题？

引申思考：

除了本案例的二次铝灰之外，在各种工业和生活领域中存在的大量固体废弃物，造成多种环境污染和资源浪费，但通过科学方法，往往可以实现它们的再生利用，甚至变废为宝。作为新时代的工科大学生，更应该深化**环保意识**和**绿色发展**的理念，关注铝工业固废的无害化和资源化技术，树立起用自己的专业知识来改变**环境污染与资源浪费**现状的信念，用实际行动践行习近平总书记“绿水青山就是金山银山”的生态文明思想。



谢谢!

