

## 二次铝灰的碱化焙烧—水浸铝及脱氟试验研究

刘文,梅明,张汉泉,高鑫,汪洋,李昊

(武汉工程大学 兴发矿业学院,湖北 武汉 430074)

**摘要:**二次铝灰(SAD)是铝资源回收过程中产生的危险废物,其中含铝、氧化铝、氮化铝、氟化物、氯盐等成分,具有较强的化学反应性及浸出毒性,其资源化及无害化回收利用研究具有重要意义。研究采用碱化焙烧方式脱除二次铝灰中的氮,再用水浸法提取焙烧渣中的铝,同时用  $\text{CaCl}_2$  脱除浸出液中的氟。通过 XRD、SEM-EDS 分析了焙烧后铝灰的物相变化、元素分布及微观形貌。结果表明:在  $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD}) = 1.1$ 、焙烧温度  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间  $120\text{ min}$  的最佳碱化焙烧工艺条件下,脱氮率为  $98.77\%$ ;在浸出温度  $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、液固体积质量比  $14 : 1$ 、浸出时间  $80\text{ min}$  最佳水浸条件下,铝浸出率为  $91.83\%$ ,焙烧渣中的  $\text{Al}$ 、 $\text{AlN}$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基本转化为易溶态的  $\text{NaAlO}_2$ ;针对浸出液中的  $\text{F}^-$ ,采用  $\text{CaCl}_2$  进行脱氟处理,在  $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^-) = 0.7$ 、反应温度  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间  $90\text{ min}$  条件下,脱氟率为  $94.87\%$ ,脱氟渣主要物相为  $\text{CaF}_2$  及少量未反应  $\text{CaCl}_2$ ,可用作金属冶炼助熔剂。该工艺实现了二次铝灰中铝的高效提取及氮、氟元素的脱除,达到了无害化及资源化回收目的。

**关键词:**二次铝灰;碱化焙烧;水浸;铝;脱氮;脱氟

**中图分类号:**TF803.21;TF803.27 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)04-0546-09

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2025.04.014

二次铝灰(secondary aluminum dross, SAD)是一次铝灰回收及铝精炼过程中产生的固体废弃物,含单质铝、氧化铝、氮化铝、氯盐及氟化物等,成分较为复杂<sup>[1]</sup>。其中,氮化铝易与空气中水分反应产生  $\text{NH}_3$ ,污染大气,氟化物和盐分易污染土壤及地下水,危害生态环境和人体健康<sup>[2]</sup>,《国家危险废物名录(2021版)》已将其列为危险固废。采用传统填埋方式处理二次铝灰存在资源浪费和环境污染风险,因此对其进行无害化与资源化回收利用具有重要意义<sup>[3]</sup>。

目前,针对二次铝灰的无害化和资源化回收方法主要包括湿法、火法、火法-湿法联合工艺<sup>[4]</sup>。湿法主要包括酸浸和碱浸:酸浸是采用硫酸、盐酸或硝酸浸出铝元素,再通过除杂、沉淀等工序制备铝产品;碱浸是采用氢氧化钠将二次铝灰中氧化铝、氮化铝等转化为可溶性铝酸盐,从而实现铝的回收<sup>[5]</sup>。湿法会产生大量

氨气、氢气、甲烷等气体,存在一定安全隐患;此外,在浸出过程中部分杂质金属也同时溶解,导致后续除杂工艺复杂,且会产生大量含氟废水,增加处理成本<sup>[6]</sup>。火法是向二次铝灰中添加不同焙烧剂,通过焙烧方式脱除氮化铝、氟化物及氯化物等杂质,并制备耐火材料、建筑材料,从而实现二次铝灰资源的回收利用<sup>[7]</sup>。但火法能耗较高,且难以高效提取铝资源。火法-湿法联合工艺则结合了火法和湿法的优点,既能高效回收铝资源,又能减少有害气体的产生。

试验采用火法-湿法联合工艺处理二次铝灰,即采用碱化焙烧脱除氮,使铝、氧化铝、氮化铝转化为易溶的铝酸钠,再用去离子水从焙烧渣中浸出铝,之后采用氯化钙脱除浸出液中的氟,对关键工艺参数进行了优化,以期有效脱除二次铝灰中的氮和氟杂质,为二次铝灰的无害化及资源化利用提供技术参考。

收稿日期:2025-02-09

第一作者简介:刘文(1998—),男,硕士研究生,主要研究方向为固体废物资源化利用。

通信作者简介:张汉泉(1971—),男,博士,教授,主要研究方向为矿产资源综合利用。E-mail:13477022296@139.com。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

试验原料为湖北某铝资源利用企业产生的二次铝灰,原料的物相组成及赋存形态如图 1 所示,微观表面形貌如图 2 所示,化学组成见表 1。

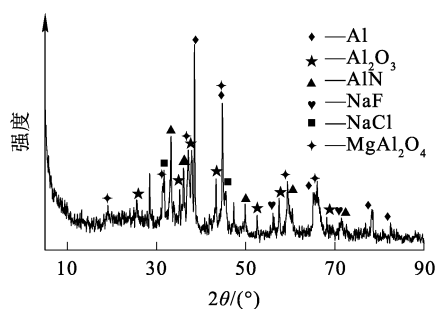


图 1 二次铝灰的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD Spectrum of secondary aluminum dross

表 1 二次铝灰的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of secondary aluminum dross

secondary aluminum dross										%
Al	O	N	C	Mg	Ca	Fe	Na	F	Cl	
44.67	26.44	4.9	4.41	4.23	3.42	3.57	1.83	0.48	3.44	

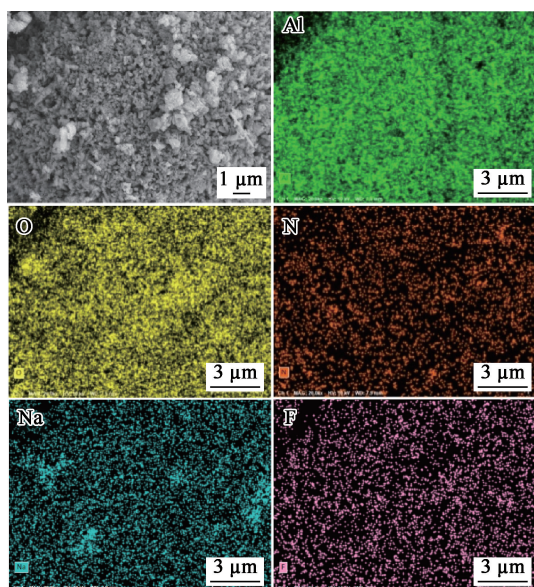


图 2 二次铝灰的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 2 SEM-EDS analysis results of secondary aluminum dross

由表 1 可知,二次铝灰主要组成元素为 Al、

O、N、C、Mg、Ca、Fe、Na、F、Cl 等,其中 Al 质量分数达 44.67%。由图 1 可知,铝灰中 Al 元素主要以 Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN 及 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等形态存在。由图 2 可知,二次铝灰形貌不规则,颗粒表面呈疏松多孔结构。由元素分布图看出,Al、O、N 元素分布区域高度重叠,表明 AlN 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al 等基质呈相互嵌布状态。

### 1.2 试剂及仪器设备

试剂:碳酸钙、盐酸、氢氧化钠、硼酸、甲基红、亚甲基蓝、乙酸钠、氟化物标准溶液、枸橼酸钠、硝酸钠,均为分析纯。水为去离子水。

仪器设备:电子天平(ALC-2010.4)、高温箱式电阻炉(YTH-10-12)、磁力搅拌水浴锅(SHJ-6A)、酸度计(PHS-3C)、氟离子选择电极、X 射线衍射仪(德国布鲁克 D8Advanced)、循环水式真空泵(上海亚荣 SHZ-III D)、扫描电子显微镜(美国 FEI)、管式炉(OTF-1200X)、气相色谱仪(美国-Agilent-7890B GC)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

### 1.3 试验方法

碱化焙烧—水浸:将过 100 目筛分的二次铝灰与氢氧化钠按一定配比混合均匀,置于箱式电阻炉中,焙烧一定时间后取出,自然冷却。测定焙烧渣中氮含量,计算脱氮率。取一定量焙烧渣加入去离子水,浸出结束后,测定浸出液中铝质量浓度,计算铝浸出率。

脱氟:向浸出液中按一定配比加入氯化钙,使氟离子以 CaF<sub>2</sub> 沉淀的形式从溶液中脱除,测定脱氟前、后浸出液中氟离子浓度,计算脱氟率。

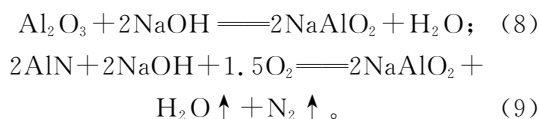
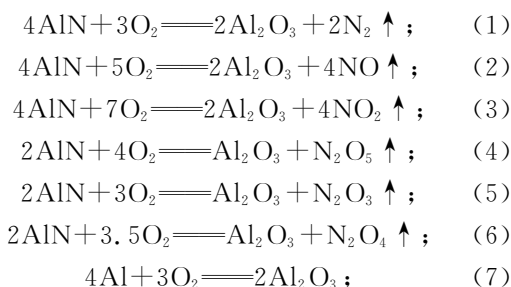
### 1.4 分析方法

试验采用凯氏定氮法测定焙烧前、后二次铝灰中氮含量<sup>[8]</sup>,计算脱氮率;采用《铝土矿石化学分析方法 第 1 部分:氧化铝含量的测定 EDTA 滴定法》(YS/T 575.1—2007)中乙二胺四乙酸滴定法测定溶液中铝含量;根据《固体废物氟化物的测定 离子选择性电极法》(GB/T 1555.11—1995),测定脱氟前、后溶液中氟化物浓度<sup>[9]</sup>;采用 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成及赋存形态;采用扫描电子显微镜(SEM-EDS)分析样品的微观形貌、元素组成及分布;采用气相色谱(GC)分析焙烧产生气体的成分及相对含量;采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定浸出液中主要元素含量。

## 2 热力学分析

### 2.1 碱化焙烧

在碱化焙烧过程中,二次铝灰中的 Al、AlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等组分会与 NaOH 和空气中的 O<sub>2</sub> 发生一系列反应。其中 AlN 的氧化反应可能生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 N<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等气体,而 Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 NaOH 经高温焙烧反应会生成 NaAlO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>。主要化学反应式如下:



采用 HSC-Chemistry6.0 软件计算不同温度下二次铝灰碱化焙烧可能发生反应的吉布斯自由能变(ΔG),并绘制 ΔG-θ 关系曲线,如图 3 所示。可知,反应(1)~(6)的 ΔG 均小于 0,表明 AlN 的氧化反应在热力学上均能自发进行,其中反应(1)的 ΔG 最小,表明该反应最易发生,即 AlN 的氧化反应更趋向于生成 N<sub>2</sub>;反应(7)~(9)的 ΔG 也均小于 0,表明其反应在热力学上均能自发进行,由反应(7)和(8)可知,二次铝灰中 Al 首先氧化生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,随后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温下与 NaOH 反应生成 NaAlO<sub>2</sub>,由反应(9)可知,AlN 在高温下与 NaOH 和 O<sub>2</sub> 反应生成 NaAlO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>。

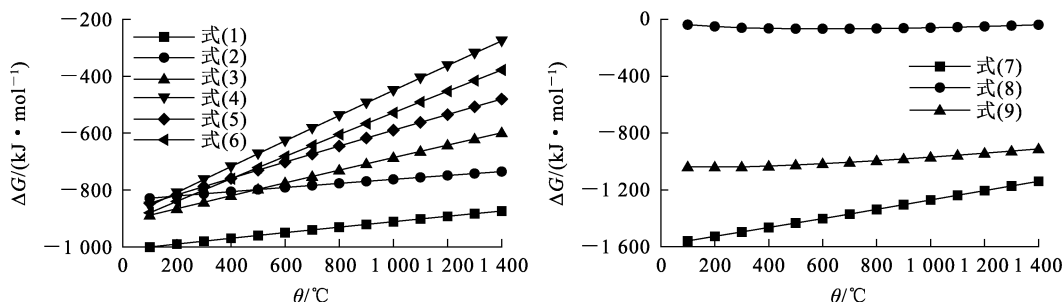


图 3 不同温度下碱化焙烧各反应的 ΔG

Fig. 3 ΔG of various reactions in alkaline roasting at different temperatures

### 2.2 浸出液脱氟

焙烧渣经水浸后,可溶性 NaF 溶解进入浸出液中,加入 CaCl<sub>2</sub> 可将浸出液中 NaF 转化为难溶 CaF<sub>2</sub>,从而将 F<sup>-</sup> 从浸出液中脱除<sup>[11]</sup>,化学反应式如下:



根据标准热力学数据表计算得到 CaCl<sub>2</sub> 脱氟反应的 ΔG-θ 关系式,相关热力学公式如下:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S; \quad (11)$$

$$\Delta H = \sum \Delta H_f(\text{生成物}) - \sum \Delta H_f(\text{反应物}); \quad (12)$$

$$\Delta S = \sum \Delta S_f(\text{生成物}) - \sum \Delta S_f(\text{反应物}); \quad (13)$$

$$\Delta G = -108.6 - T \cdot 0.0055. \quad (14)$$

分析脱氟反应的 ΔG-θ 关系式(式(14)),在温度 0~100 °C 范围内,CaCl<sub>2</sub> 脱氟反应 ΔG 小于 0,表明该反应可自发进行。反应 ΔH 小于 0,表明反应为放热反应,温度升高会加速反应速率,但温度过高会导致反应平衡转化率降低,因此反应过程中需控制温度在合理范围内。

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 二次铝灰的碱化焙烧

#### 3.1.1 m(NaOH) : m(SAD) 对脱氮率及铝浸出率的影响

在焙烧温度 800 °C、焙烧时间 120 min 条件下,考察 m(NaOH) : m(SAD) 对脱氮率及铝浸出率的影响,结果如图 4 所示。

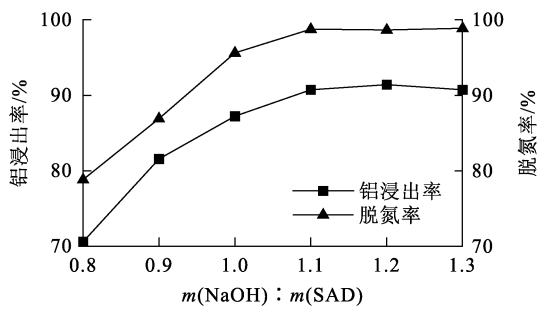


图 4  $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD})$ 对二次铝灰脱氮率及铝浸出率的影响

Fig. 4 Effects of  $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD})$  on denitrification rate and aluminum leaching rate of secondary aluminum dross

由图 4 可知:铝浸出率随  $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD})$ 增大先升高后趋于平稳,这是由于  $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD})$ 增大会增加体系中  $\text{OH}^-$  浓度,使反应正向驱动力增大,促使铝及其化合物与  $\text{OH}^-$  充分反应,生成易溶于水的铝酸盐; $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD})$ 增至 1.1 时,铝浸出率达 90.73%,之后继续增加 NaOH 用量,铝浸出率提升不明显。脱氮率也随  $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD})$ 增大先升高后趋于稳定,根据相关文献<sup>[12]</sup>可知,AlN 的氧化反应在初期由表面反应控制,而随着反应的进行,逐渐转变为扩散控制。AlN 氧化生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包裹在颗粒表面,阻碍内部的 AlN 进一步反应,而 NaOH 可与颗粒表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜反应生成  $\text{NaAlO}_2$ ,破坏膜结构,促进 AlN 继续氧化,从而提高 AlN 脱除率; $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD})$ 增至 1.1 时,脱氮率达 98.76%,继续提高 NaOH 用量,脱氮率保持稳定。综合考虑铝浸出率、脱氮率及试剂成本,确定最佳  $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD})$ 为 1.1。

### 3.1.2 焙烧温度对脱氮率及铝浸出率的影响

在  $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD}) = 1.1$ 、焙烧时间 120 min 条件下,考察焙烧温度对脱氮率及铝浸出率的影响,结果如图 5 所示。可知:随焙烧温度升高,铝浸出率呈先升高后下降趋势,这是因为 NaOH 在高温下会由固态转为熔融态,反应由固-固相转变为固-液相,从而显著提高反应物的接触面积及传质效率<sup>[13]</sup>;焙烧温度升至 800 °C 时,铝浸出率达最高,为 90.62%,继续升高温度,会导致铝灰烧结,反而抑制了反应物的扩散与传质,从而影响铝浸出效果;脱氮率随温度上升先升高后趋于稳定,在 800 °C 时脱氮率达最高,为 98.56%,

这是由于高温下,反应物分子动能增大,有利于 AlN 与  $\text{O}_2$  发生氧化反应。综合考虑铝浸出率、脱氮率及能耗,确定最佳焙烧温度为 800 °C。

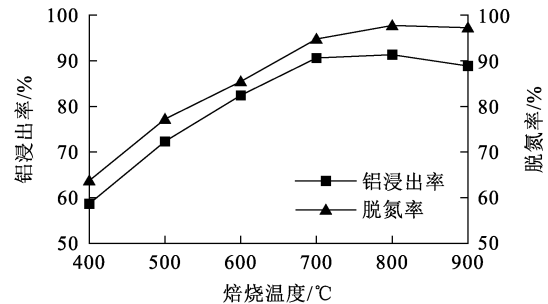


图 5 焙烧温度对二次铝灰脱氮率及铝浸出率的影响  
Fig. 5 Effects of roasting temperature on denitrification rate and aluminum leaching rate of secondary aluminum dross

### 3.1.3 焙烧时间对脱氮率及铝浸出率的影响

在  $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD}) = 1.1$ 、焙烧温度 800 °C 条件下,考察焙烧时间对脱氮率及铝浸出率的影响,结果如图 6 所示。

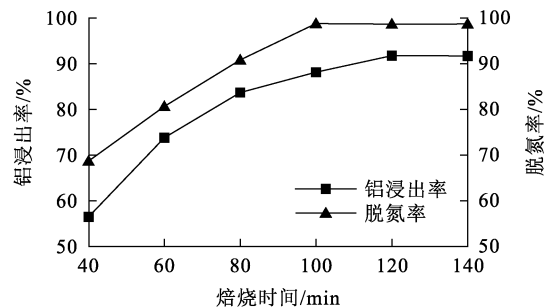


图 6 焙烧时间对二次铝灰脱氮率及铝浸出率的影响  
Fig. 6 Effects of roasting time on denitrification rate and aluminum leaching rate of secondary aluminum dross

由图 6 可知:随焙烧时间延长,铝浸出率和脱氮率均升高,焙烧 100 min 时,脱氮率达最高,为 98.77%;延长焙烧时间至 120 min 时,脱氮率趋于稳定,此时铝浸出率达最高,为 91.74%,为保证脱氮率及铝浸出率达到较高水平,确定最佳焙烧时间为 120 min。

## 3.2 焙烧渣的水浸

### 3.2.1 浸出温度对铝浸出率的影响

在上述最佳焙烧条件下所得焙烧渣中,铝主要以可溶性铝酸盐形式存在,而钙、镁、铁等以难溶氢氧化物形式存在,通过水浸可实现铝元素的

分离。在液固体积质量比 14 : 1、浸出时间 80 min 条件下,探究浸出温度对铝浸出率的影响,结果如图 7 所示。

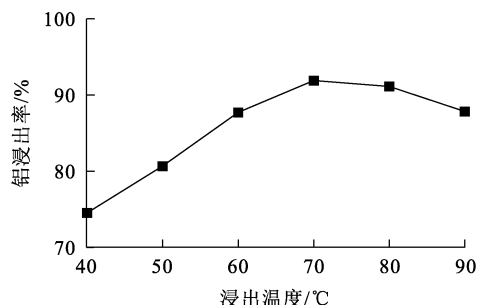


图 7 浸出温度对铝浸出率的影响

Fig. 7 Effect of leaching temperature on leaching rate of aluminum

由图 7 可知:浸出温度在 40~70 °C 范围内,铝浸出率随温度升高而升高,并在 70 °C 时达最高,为 91.82%;继续升高温度,铝浸出率反而下降,这是由于温度升高虽能提高反应物扩散速率,但温度过高会使溶液水分蒸发过快,导致NaAlO<sub>2</sub>部分析出结晶。综合考虑,确定最佳浸出温度为 70 °C。

### 3.2.2 液固体积质量比对铝浸出率的影响

在浸出温度 70 °C、浸出时间 80 min 条件下,探究液固体积质量比对铝浸出率的影响,结果如图 8 所示。

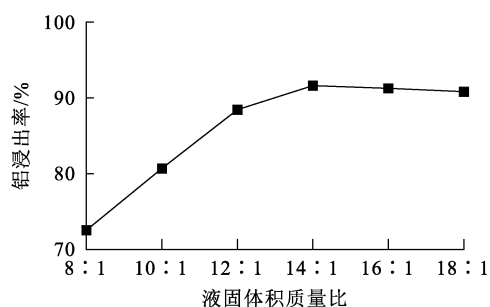


图 8 液固体积质量比对铝浸出率的影响

Fig. 8 Effect of liquid volume to solid mass ratio on leaching rate of aluminum

由图 8 可知:随液固体积质量比增大,铝浸出率升高,这是因为液固体积质量比增大能加大反应体系的流动性,增强焙烧渣在液相中的扩散速

率和传质效率;液固体积质量比增至 14 : 1 时,铝浸出率达最高,为 91.83%;继续增大液固体积质量比,铝浸出率变化不大,趋于平缓。因此,确定最佳液固体积质量比为 14 : 1。

### 3.2.3 浸出时间对铝浸出率的影响

在浸出温度 70 °C、液固体积质量比 14 : 1 条件下,探究浸出时间对铝浸出率的影响,结果如图 9 所示。

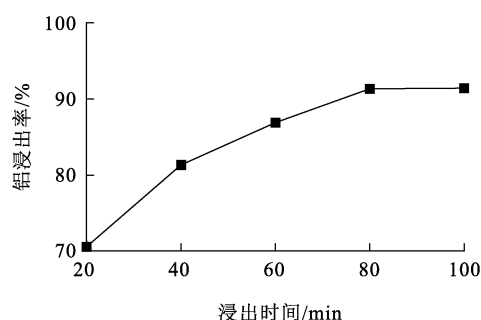


图 9 浸出时间对铝浸出率的影响

Fig. 9 Effect of leaching time on leaching rate of aluminum

由图 9 可知:铝浸出率随浸出时间延长而升高;反应时间为 80 min 时,铝浸出率达最高,为 91.35%;继续延长反应时间,铝浸出率无明显变化。因此,确定最佳浸出时间为 80 min。

### 3.2.4 焙烧气体及浸出液成分分析

为探究焙烧产生气体的成分特征,将二次铝灰与氢氧化钠按最佳比例混合后置于管式炉中焙烧,并收集焙烧后产生的气体。采用气相色谱(GC)测定气体成分,结果如图 10 及表 2 所示。

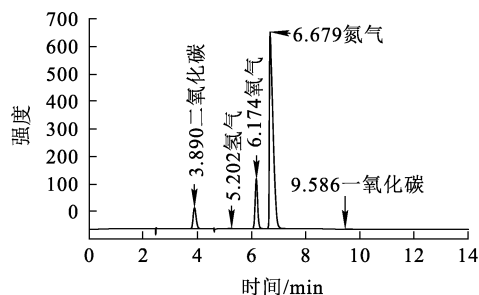


图 10 焙烧后产生气体的 GC 分析结果

Fig. 10 GC analysis result of gas produced after roasting

表 2 焙烧后气体主要成分及相对体积分数  
Table 2 Main composition and relative volume

fraction of gas produced after roasting %				
N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
82.42	10.51	6.78	0.25	0.01

由图 10、表 2 可知:二次铝灰焙烧后产生气体主要成分为 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>,还含有微量 CO;相对其他气体,N<sub>2</sub>体积分数最高(82.42%),表明焙烧过程中氧化铝发生氧化反应生成了 N<sub>2</sub>,这与焙烧反应热力学分析结果相吻合;此外,CO<sub>2</sub>体积分数为 6.78%,这是由于原料中含 4.41%碳元素,在焙烧过程中碳被氧化为 CO<sub>2</sub>,而微量 CO(0.25%)可能是由于碳元素未完全氧化所产生。焙烧后气体成分分析结果表明,经过碱化焙烧能有效减少二次铝灰单一湿法处理过程中有害气体的产生。

针对最佳碱化焙烧—水浸条件下得到的浸出液,采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测定其中主要元素含量,结果见表 3。

表 3 浸出液的主要组成

Table 3 Main composition of leaching solution mg/L					
Al <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>
14 845	21 322	10.67	0.19	0.05	462.8

由表 3 可知,浸出液中 Al<sup>3+</sup>质量浓度高达 14 845 mg/L,而 Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>质量浓度相对很低,这可能是因为这 3 种金属均以氢氧化物形式沉淀于渣中;浸出液中 F<sup>-</sup>质量浓度也较高(462.8 mg/L),会影响后续铝资源的回收,增大废水的处理难度<sup>[14]</sup>。因此,确定采用 CaCl<sub>2</sub>对浸出液进行脱氟处理。

### 3.3 浸出液脱氟

#### 3.3.1 $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^{-})$ 对脱氟率的影响

在反应温度 50 °C、反应时间 90 min 条件下,探究  $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^{-})$ 对脱氟率的影响,结果如图 11 所示。可知:脱氟率随  $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^{-})$ 增大而升高; $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^{-}) = 0.7$ 时,脱氟率达最高,为 94.67%;继续增大 CaCl<sub>2</sub>加入量,脱氟率提升幅度不大。考虑到过量的 CaCl<sub>2</sub>会影响溶液 pH,导致 NaAlO<sub>2</sub>水解,影响 Al 的回收,因此,确定最佳

$n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^{-}) = 0.7$ 。

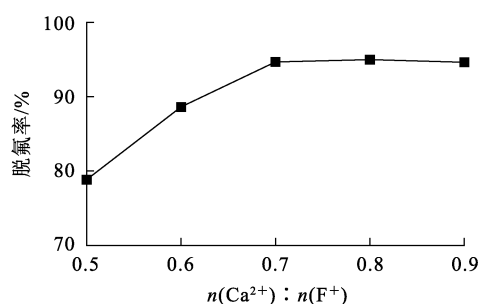


图 11  $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^{-})$ 对脱氟率的影响

Fig. 11 Effect of  $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^{-})$  on defluorination rate

#### 3.3.2 反应温度对脱氟率的影响

在  $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^{-}) = 0.7$ 、反应时间 90 min 条件下,探究反应温度对脱氟率的影响,结果如图 12 所示。

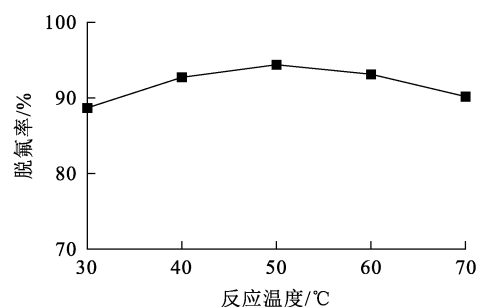


图 12 反应温度对脱氟率的影响

Fig. 12 Effect of reaction temperature on defluorination rate

由图 12 可知:脱氟率随反应温度升高先升高后下降,这是由于 CaCl<sub>2</sub>与 NaF 的反应为放热反应,在常温下即可发生,随温度升高,反应速率加快,脱氟率升高;反应温度升至 50 °C 时,脱氟率达最高,为 94.87%;继续升高温度,脱氟率反而下降,这是因为温度过高会降低反应的平衡转化率。因此,确定最佳反应温度为 50 °C。

#### 3.3.3 反应时间对脱氟率的影响

在  $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^{-}) = 0.7$ 、反应温度 50 °C 条件下,探究反应时间对脱氟率的影响,结果如图 13 所示。

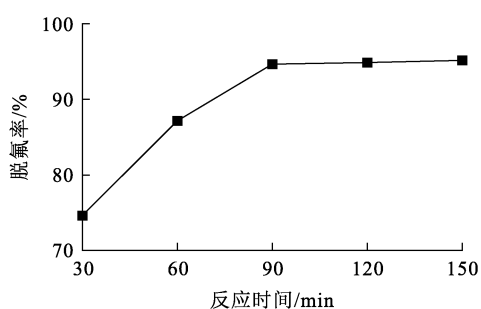


图 13 反应时间对脱氟率的影响

Fig. 13 Effect of reaction time on defluorination rate

由图 13 可知,随反应时间延长,脱氟率先升高后趋于稳定:反应 90 min 时,脱氟率达最高,为 94.65%;继续延长反应时间,脱氟率无明显变化。因此,确定最佳反应时间为 90 min。

### 3.4 二次铝灰焙烧渣及氯化钙脱氟渣的表征

#### 3.4.1 焙烧渣的表征

对最佳焙烧条件下的焙烧渣进行 XRD 及 SEM-EDS 分析,结果如图 14、15 所示。由图 14 可知焙烧渣的物相主要为 NaAlO<sub>2</sub>,与原料 XRD

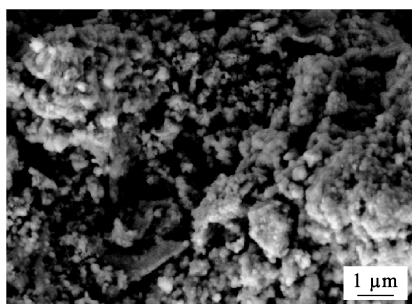


图 15 焙烧渣的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 15 SEM-EDS analysis results of roasted residue

#### 3.4.2 氯化钙脱氟渣的表征

在最佳脱氟条件下进行脱氟试验,脱氟前浸出液中 F<sup>-</sup> 质量浓度为 462.8 mg/L,脱氟后溶液中 F<sup>-</sup> 质量浓度降至 23.74 mg/L,脱氟率达 94.87%。采用 XRD 分析脱氟渣的物相组成,结果如图 16 所示。脱氟渣的主要物相为 CaF<sub>2</sub>,其特征衍射峰在 28.3°、47.0°、55.8°处(对应 CaF<sub>2</sub> PDF # 35-0816)强度较高,表明浸出液中 F<sup>-</sup> 以 CaF<sub>2</sub> 沉淀析出,这与 2.2 节脱氟热力学分析结果相吻合;此外脱氟渣中还含有少量未反应的 CaCl<sub>2</sub>,其特征衍射峰在 31.3°、38.5°、44.7°处强度较高,可作为冶炼用助熔剂。

图谱相比,Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN 衍射峰基本消失,表明二次铝灰中 Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN 通过碱化焙烧已转化为 NaAlO<sub>2</sub>。由图 15 可知:焙烧渣出现了团聚现象,颗粒形状不规则,且呈疏松多孔状,这是二次铝灰中 AlN 发生氧化反应生成了 N<sub>2</sub> 所致;焙烧渣中 Al、Na、O 元素的衍射峰较高,Al、Na、O 质量百分比分别为 31.8%、24.01%、42.15%,表明焙烧渣主要以 NaAlO<sub>2</sub> 形式存在。

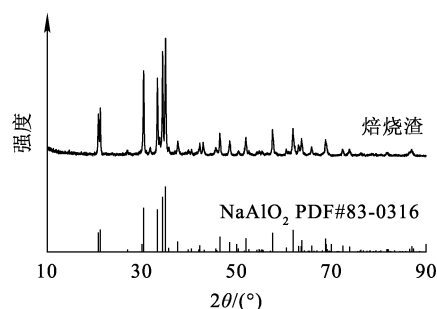


图 14 焙烧渣的 XRD 图谱

Fig. 14 XRD pattern of roasted residue

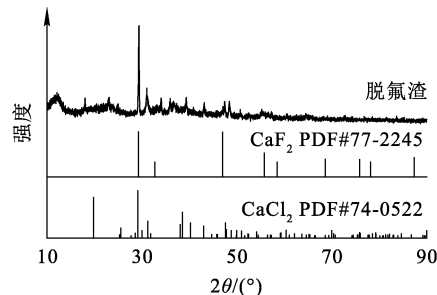
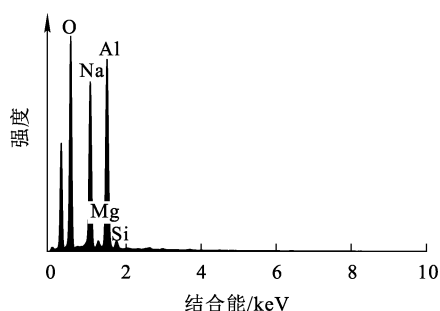


图 16 脱氟渣的 XRD 图谱

Fig. 16 XRD pattern of defluorination residue

## 4 结论

在对二次铝灰的化学组成及赋存形式进行分

析的基础上,采用碱化焙烧—水浸法回收铝,而后用氯化钙脱除浸出液中的氟,可实现对二次铝灰中铝元素的高效提取,以及氮、氟杂质离子的脱除。在最佳碱化焙烧—水浸条件下,二次铝灰脱氮率可达 98.77%,铝灰中 Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 AlN 可转化为易溶的 NaAlO<sub>2</sub>;焙烧渣经水浸,铝浸出率可达 91.83%。该工艺与传统火法工艺相比,可有效提高铝回收率,与湿法工艺相比,能减少有害气体产生,并提高脱氮效率。此外,在最佳条件下采用氯化钙脱除浸出液中 F<sup>-</sup>,脱氟率可达 94.87%,可有效减少 F<sup>-</sup> 对后续铝资源回收的影响,并降低废水处理难度,且脱氟渣还可作为金属冶炼助熔剂,具有一定经济效益。

该工艺实现了对二次铝灰中铝元素的浸出,以及对氮、氟杂质的脱除,但未对制备高附加值的铝产品进行探究,后续可开展相关研究,以进一步提升二次铝灰资源的综合回收利用价值。

#### 参考文献:

- [1] 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 aluminum extraction from secondary aluminum dross by roasting with ammonium sulfate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1418-1429.
- [2] JIANG Q, LEE B. Optimizing wet hydrolysis for nitrogen removal and alumina recovery from secondary aluminum dross (SAD) [J]. Sustainability, 2024, 16(13). DOI: 110.3390/su.16135312.
- [3] WANG C, LI S, GUO Y, et al. Comprehensive treatments of aluminum dross in China: a critical review [J]. Journal of Environmental Management, 2023, 345. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.118575.
- [4] 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 of secondary aluminum dross resource utilization [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2024, 48(2): 277-287.
- [5] LIU J, ZHANG S, SHEN H, et al. Recycling of secondary aluminum dross to make alumina by hydrometallurgy: a review [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 32: 4234-4245.
- [6] 宋舒倩.二次铝灰安全高效制备铝酸钠熟料及其净化污水技术[D].长沙:中南大学,2023.
- [7] 李松元,李志扬,吕帅帅,等.钙化焙烧法脱除二次铝灰中氮的试验研究[J].有色金属工程,2021,11(4):63-69.  
LI Songyuan, LI Zhiyang, LYU Shuaishuai, et al. Experimental study on nitrogen removal from secondary aluminum ash by calcification roasting [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(4): 63-69.
- [8] 丛琳琳,王凡,金英,等.凯氏定氮法测定铝灰中氮化铝[J].化学分析计量,2020,29(增刊1):63-66.  
CONG Linlin, WANG Fan, JIN Ying, et al. Determination of aluminum nitride in aluminum ash by Kjeldahl method [J]. Chemical Analysis And Meterage, 2020, 29(Sup. 1): 63-66.
- [9] 国家环保局科技标准司.固体废物 氟化物的测定 离子选择性电极法:GB/T 15555.11—1995[S].北京:中国标准出版社,1995.
- [10] 曲扬.二次铝灰中 AlN 的转化过程研究[D].沈阳:东北大学,2020.
- [11] GAO Q, GUO Q, LI Y, et al. Innovative technology for defluorination of secondary aluminum dross by alkali leaching [J]. Minerals Engineering, 2021, 172. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107134.
- [12] 李勇,彭莉,王海斌,等.二次铝灰高温焙烧脱氮固氟试验研究[J].矿产保护与利用,2020,40(6):133-140.  
LI Yong, PENG Li, WANG Haibin, et al. Study on removal of fluoride and nitride in secondary aluminum dross by high temperature roasting [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6): 133-140.
- [13] 滕家阳.铝灰资源化制备拟薄水铝石工艺及衍生铝基气凝胶的研究[D].南宁:广西大学,2023.
- [14] 高芹.二次铝灰湿法脱氮脱氟过程应用基础研究[D].郑州:郑州大学,2021.

## Alkali Roasting—Water Leaching of Aluminum and Defluorination from Secondary Aluminum Dross

LIU Wen, MEI Ming, ZHANG Hanquan, GAO Xin, WANG Yang, LI Hao

(Xingfa School of Mining Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Secondary aluminum dross (SAD) is a hazardous waste generated during aluminum resource recycling, containing aluminum, alumina, aluminum nitride, fluorides, chlorides, and other components. It exhibits strong chemical reactivity and leaching toxicity, making its resource utilization and environmentally

friendly recovery highly significant. The denitrification of SAD by alkaline roasting, the extraction of aluminum from the roasted residue via water leaching, and the defluorination of the leachate using  $\text{CaCl}_2$  were studied. The phase transformation, elemental distribution, and microstructure of the roasted dross were analyzed by XRD and SEM-EDS. The results show that under optimal alkaline roasting conditions of  $m(\text{NaOH}) : m(\text{SAD}) = 1.1$ , roasting temperature of  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , and roasting time of 120 min, the nitrogen removal rate can reach 98.77%. Under the best water leaching conditions of leaching temperature of  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , liquid volume to solid mass ratio of 14 : 1, and leaching time of 80 min, the aluminum leaching efficiency is 91.83%, with Al, AlN, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the roasted residue being mostly converted into soluble  $\text{NaAlO}_2$ . For fluorine removal from the leachate,  $\text{CaCl}_2$  was employed. The results indicate that under the conditions of  $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{F}^-) = 0.7$ , reaction temperature of  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , and reaction time of 90 min, the defluorination rate can reach 94.87%. The fluorine removal residue primarily consists of  $\text{CaF}_2$  and a small amount of unreacted  $\text{CaCl}_2$ , which can be used as a flux in metal smelting. The process achieves efficient aluminum extraction from SAD while removing nitrogen and fluorine, fulfilling the objectives of harmless treatment and resource recovery.

**Key words:** secondary aluminum dross; alkaline roasting; water leaching; aluminum; denitrification; defluorination

## 欢迎订阅 2026 年《铀矿冶》

《铀矿冶》创刊于 1982 年,季刊,中国核学会铀矿冶学会主办,为中国科技核心期刊和原子能技术类的核心期刊。《铀矿冶》是以应用技术为主、兼顾基础理论的综合性科技刊物,主要刊登放射性金属、贵金属、稀土、稀有金属和有色金属等矿石的采矿、选矿、冶金及有关矿山地质、物理探矿、矿山测量、安全防护、分析检测、设备仪表、有机材料、环境保护、自动控制、计算机应用、技术经济分析等方面的科技成果、先进技术、综合述评、工作简报和动态等,可供从事矿冶生产、科研、设计、教学的科技、管理人员及化学、化工、地质等相关专业人员的参阅。

《铀矿冶》为中国科技论文统计源和中文核心期刊,《中国期刊全文数据库》《中文科技期刊数据库》《中国核心期刊(遴选)数据库》《中国学术期刊综合评价数据库》《中国学术期刊检索与评价数据库》收录期刊,《万方数据——数字化期刊群》全文上网期刊,美国《Chemical Abstracts》来源期刊。

《铀矿冶》为大 16 开,2026 年每期 10.00 元,全年 40.00 元,自办发行。欲订者可与编辑部联系。

通信地址:北京市通州区九棵树 145 号《铀矿冶》编辑部

邮政编码:101149

开户银行:工行北京九棵树支行

开户名:核工业北京化工冶金研究院

账号:0200 0498 0900 8800 221(请注明汇款用途)

联系电话:010-51674124

电子信箱:youkuangye@cnmstc.com

联系人:吕志新

投稿网址:https://ykyi.cbpt.cnki.net

