

铝渣合成无机材料的研究现状及进展

倪红军*, 陈祥, 吕帅帅, 鲁文凡, 冯汛

(南通大学机械工程学院, 江苏南通 226019)

摘要:综述了国内外学者研究铝渣合成无机材料的进展,提出了铝渣合成无机材料存在的问题及解决方法,展望了铝渣回收的巨大前景。

关键词:铝渣; 铝灰; 无机材料

中图分类号: TQ133.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0019-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.11.005

Current status and application prospects of inorganic materials from aluminum dross

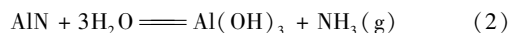
NI Hong-jun*, CHEN Xiang, LV Shuai-shuai, LU Wen-fan, FENG Xun

(School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The developments of green inorganic materials from aluminum dross at home and abroad are reviewed in detail. The existing problems and corresponding solutions of synthetic inorganic materials from aluminum dross are put forward. Finally, the prospects of green inorganic materials from aluminum dross are also predicted.

Key words: aluminum dross; aluminum ash; inorganic material

随着我国经济的迅猛发展,对铝的需求量持续增加,据国际铝业协会统计数据,2013年,世界铝产量达4 650万t,与2012年相比增长4.2%;2014年全球原铝产量5 374.6万t,其中中国产量达到2 798万t,已成为世界最大的铝生产国家。随着金属铝的广泛应用,铝渣的产生量也不断增加,如果考虑逐年的增长和历年累积的铝渣的产生量,这将是一个庞大的数值。目前铝渣的处理方式主要以堆积为主,堆渣占用大量土地,据统计,我国大约有95%的铝渣在填埋时并未经过无害化处理^[1],填埋堆积的铝渣与水发生反应时,主要反应如下:



这将导致有毒的金属离子流入地下水,产生严重的环境污染,破坏生态平衡。因此,提高铝渣综合利用率,减少堆渣占地,实现铝渣的回收和高价值资源化利用是落实循环经济、节能减排政策的要求,是建设资源节约型、环境友好型社会的重要措施。目前已有大量学者相继利用废铝渣研制出多种绿色无机材料,并已取得了一定进展。本文中主要对废铝

渣合成绿色无机材料的研究进展进行了综述。

1 铝渣的来源与成分

1.1 铝渣的来源

铝渣的来源主要有2方面:一方面是在电解氧化铝工艺生产过程中,由于操作和测定器具的携带、阳极更换、出铝、铸锭以及电解槽大修时产生,一般每生产1t铝要产生30~50kg的铝渣。另一方面是原铝锭、铝材、铝压铸件与铸件、再生铝生产中,熔炼与铸造是必不可少的关键性工序,在此工序中定会产生一定量的铝渣,其中铝渣中金属铝的质量分数为30%~50%^[2-3]。刚出炉的铝渣含有大量的金属铝,基于目前铝渣回收工艺存在着一定的缺点,只有部分金属铝能被有效地回收利用,剩余的废铝渣则堆积在厂区或填埋。因此,大力研究熔融电解及铸造铝过程中原铝的氧化烧损机理,分析出减少原铝烧损的方法和途径,设计新的工艺,减少铝渣的产生率,可以从源头上解决铝渣堆积的问题。

1.2 铝渣的成分

基于各电解铝厂用于电解铝生产的原材料及操

收稿日期:2015-05-13

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2014]37号);江苏省政策引导类计划(产学研合作)一前瞻性联合研究项目(BY2015047-2);江苏高校科研成果产业化推进工程项目(JHB2012-45);南通市应用研究计划项目(BK2014052);南通大学自然科学基金项目(14Z007)

作者简介:倪红军(1965-),男,教授,研究方向为铝熔体纯净化、新能源汽车及燃料电池,0513-85012671,ni_hj@ntu.edu.cn。

作条件的不同,铝渣的成分也具有一定的差异,此外,原铝的污染物、使用的覆盖剂、造渣剂和精炼剂、铸造熔炼炉内气氛也影响着铝渣的成分。对于电解铝行业来讲,铝渣中通常都含有金属铝、 Al_2O_3 、(Fe、Si、Mg)的氧化物及(K、Na、Ca、Mg)的氯化物等,其中金属铝的质量分数为30%左右,有的高达50%,这部分金属铝是有提取价值的,经提取后铝渣中金属铝质量分数可降到10%。

1.3 铝渣中金属铝的回收

基于金属铝的可回收性,并且废铝再生能耗仅为制取原铝能耗的5%,因此,改进铝渣中金属铝的回收工艺,对于降低能耗、减少资源浪费具有深远影响。目前常用的铝渣中金属铝回收方法主要有炒灰法、倾动回转炉回收法、等离子体速溶法、压榨回收法、重选法、电选法等。目前铝渣中金属铝的回收工艺仍然存在一些问题,因此,应该分析各种回收方法的优缺点,制定适当的工艺以提高铝渣中金属铝的回收率。

2 铝渣合成无机材料

铝渣可以合成无机材料,因此国内外学者对铝渣合成无机材料进行了广泛地研究。目前,铝渣可以用来制备耐火材料、水滑石、冰晶石、建筑材料、陶瓷、沸石、聚合氯化铝、肥料等无机材料。铝渣合成无机材料不仅可以节约资源,保护环境,而且可以减少土地堆积,具有明显的经济效益和社会效益。

2.1 制备耐火材料

随着高温工业对耐火材料的需求越来越广泛,相应耐火材料的性能要求也不断提高,若采用铝渣为原料,以此来制备高铝质耐火材料,则可变废为宝,实现资源再生。Yoshimura等^[4]研究了以铝渣在浇注料和耐火黏土中取代煅烧氧化铝,在此过程中铝渣无需煅烧可直接应用于耐火材料的制备。尽管可直接添加制备耐火材料铝渣的质量分数很小,约为5%,但是耐火材料的需求量很大,因此会用到大量的铝渣。

李晓娜^[5]研究了用铝渣、高铝矾土和电熔镁砂为原材料,将铁屑作为沉淀剂,焦炭粉作为还原剂,通过高温电熔法制备富铝镁铝尖晶石,所合成的镁铝尖晶石的物理化学性能较矾土基镁铝尖晶石高。并得出铝渣加入质量分数为40%时,合成的镁铝尖晶石综合性能最好。然后利用合成的铝渣基镁铝尖晶石、氧化铝基镁铝尖晶石、白刚玉、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉

和电熔镁砂为原料制备了刚玉-镁铝尖晶石耐火材料。通过对比试验证明了该耐火材料的性能较好。

David等^[6]通过自来水与高活性的铝渣高效反应产生高纯氢。通过研磨,将铝渣研磨成约为 $45\ \mu\text{m}$ 大小的颗粒,通过与碱性溶液(KOH、NaOH)发生水解反应,并释放出氢气,产物是 AlOOH ,该产物环境友好,可以被用来制作优质耐火材料或氯酸钙水泥,并且反应生成零有害残渣。实验得出,60 min的研磨时间水解速率较高,并具有较高的产氢量,并且通过铝渣粉与纯铝粉实验对比得出其产氢速率相差无几。

2.2 制备冰晶石和水滑石

冰晶石主要用作铝电解的助熔剂,研磨产品的耐磨添加剂、铸造的脱氧剂、聚合反应催化剂、陶瓷的填充剂、农药等。水滑石主要用作催化剂、脱氧剂等。冰晶石和水滑石可以通过铝渣制备,因此可以大大节约生产成本。

姜战^[7]发明了用酸蚀铝渣和氯化钠制造冰晶石的方法,该方法以酸蚀铝渣、氯化钠、氟铝酸为原料,将酸蚀铝渣水磨后,在一定的温度下与氯化钠反应,生成高分子比氟铝酸钠沉淀物和氯化铵溶液。经固液分离、清洗后,与氟铝酸反应,再经干燥处理即为分子比在2.0~2.9的冰晶石产品。

Murayama等^[8]以铝渣为原料通过HCl和NaOH溶剂溶解制备Mg-Zn、Ca-Al以及Zn-Al水滑石,这些水滑石可以运用于炼钢中的各种脱氧剂,并且经过处理的铝渣可以制成水泥,高效地利用了铝渣的价值。

2.3 制备水泥等建筑材料

通过铝渣合成建筑材料在降低生产成本的同时还得到性能更好的产品。例如铝酸钙水泥水合后在24 h之内就能达到其极限强度的80%,该材料快速硬化的特点使其广泛运用于工厂和军事基地。该合成水泥还可用于工业地板,耐腐蚀砂浆和混凝土、地下水道、膨胀水泥浆、砂浆底层、防护涂层、化学建材等。此外,最突出的一个特点是该铝酸钙水泥能够承受 $2\ 000\ ^\circ\text{C}$ 的高温。

Ewais等^[9]通过低廉的铝盐污泥和铝渣来替代CaO和 Al_2O_3 ,通过添加定量的氧化铝来制成高价的铝酸钙水泥。并且研究得出45%~50%的废弃铝盐污泥加上37.5%~41.5%的铝渣和12.5%~13.75%的氧化铝通过不同的温度烧结直到 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 或 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 烧制成四铝酸钙混合水泥,这种配比方式

满足国际要求,并且为最佳配比。

林心怡^[10]发明了一种人造建材及其制造方法。将铝渣铝灰作为主要原材料,经研磨(筛选)、加热后,与不饱和聚酯树脂均匀混合,再依需求及用途注入不同模具中固化成型,或加入勃结剂加压成型,以制成人造建材或耐火砖材。孙家瑛等^[11]发明了一种再生混凝土商品砂浆,它由以下质量分数配比组成:再生混凝土微粉 15% ~ 25%,再生混凝土细集料 50% ~ 60%,脱硫石膏 7% ~ 10%,碱渣 10% ~ 15%,水洗浆 3% ~ 5%,硅酸盐水泥熟料 3% ~ 5%,铝渣 1% ~ 3%,外加剂 0.5% ~ 1.5%,铝渣的质量分数虽然比较小,但是基于砂浆的用量很大,因此铝渣的用量也将不可估量。这些发明将工业废弃物的铝渣充分回收再利用,大大缓解城市建设、环保压力及建材企业资源短缺压力,实现减轻企业排废负担、增加收入和改善生态环境的特点。

2.4 制备陶瓷

利用铝渣制备陶瓷不仅综合利用了固体废弃物,同时也提高了产品的性能指标,达到铝渣资源化利用并解决了优良陶瓷原料的问题。塞隆陶瓷凭借其优异的机械、化工和热性能成为工程中最有前景的材料。基于塞隆陶瓷要求高纯度原材料而导致其研制成本较高,从而限制了塞隆陶瓷的使用,科研工作者致力于研究低成本原材料,经过不断研究发现,可以将铝渣作为原材料来制备塞隆陶瓷。

Li 等^[12]成功地将铝渣通过热压烧结工艺合成了全致密的 β -sialon-15R 复相陶瓷。实验得出, β -sialon 晶粒一般等大,并且 15-R 相显示了纤维状多类型晶粒。样品在 1750℃ 下经烧结合成的面是干净的。玻璃相是一个富氧相,没有明显的杂质。李家境等^[13]还以铝灰、粉煤灰和碳黑为主要原料,采用碳热铝热复合还原氮化工艺制备了 Sialon 粉体。李家境^[14]通过不同成分组合配比,合成 Sialon 复相陶瓷,分析了铝灰制备的 Sialon 材料中的杂质形成和分布特征,揭示了杂质对 Sialon 材料结构和性能的影响规律,并且阐明了铝渣利用过程中应主要考虑的是除去其中的铁杂质。

Castro 等^[15]通过收集铝渣后经研磨、筛分、洗涤,然后按化学配比进行烧结,成功研制出莫来石/氧化锆的混合物。并且实验得出,不同的铝渣样本可以通过纯化处理得制造陶瓷的原材料。麦满锡^[16]发明了一种利用废铝渣生产内墙装饰瓷砖的方法,即通过人工初选—磁选—破碎—过筛—装

磨—泥浆过筛—再次过筛除铁—喷雾造粒—压制成型—高温素烧—施釉印花—低温釉烧—磨边—检选包装的工艺流程,研制出了内墙装饰瓷砖。徐晓虹等^[17]用以废铝渣为主要原料,添加黏土、石英和降低烧成温度的添加剂,采用压制成型法制备了高性能的陶瓷清水砖。

2.5 制备聚合氯化铝

聚合氯化铝具有净化效率高、用药量少、易过滤、生产工艺简单等特点,是优良的絮凝剂,已广泛应用于工业废水和生活废水的处理,另外在铸造、医药、制革、造制等方面也有广泛的用途。

石键等^[18]以铝灰为原料,采用一步酸溶法制备聚合氯化铝,实验确定了最佳工艺条件:初始加水量为 15 mL,酸水比为 1:1,投加量 3 g,反应时间 2 h,反应温度 85℃,熟化时间 48 h,熟化温度 50℃。

刘细祥等^[19]以铝渣为原料,通过单因素和正交实验,制备聚合氯化铝,并确定聚合氯化铝最佳制备工艺条件为:反应温度 90℃,反应时间 30 min,盐酸浓度 8 mol/L,液料比 1.5 mL/g。在最优的工艺条件下, Al_2O_3 的溶出率为 13.01%。将自制的聚合氯化铝用于处理造纸中段废水,COD 去除率为 28.9%,结果令人满意。

2.6 制备其他材料

铝渣除了可以合成上述无机材料外还可以合成人造沸石、铝基复合材料、化肥等材料。

Murayama 等^[20-21]、Kim 等^[22]通过各自工艺用水热合成法将三乙胺作为结构导向剂与铝渣进行反应生成 $AlPO_4-5$ 型沸石材料,研制出相应品种的沸石分子筛,可用于石油化工、冶金、冷冻、建材等行业的干燥、混合物的分离和提纯、纯气体制备等领域。实验得出,通过铝渣反应合成的高度结晶的 $AlPO_4-5$ 分子筛与通过纯 $Al(OH)_3$ 研制而成的该物质具有相同的结构属性。因此,没有必要提前提取铝渣中的铝以保证沸石材料的质量,这是铝渣回收时一大优点,但是消除杂质(Mn、Mg)可以增加 $AlPO_4-5$ 的产率。

国际集团子公司 Taha 亚太有限公司开发了新的铝渣循环利用设备^[23]。Taha 采用了热铝渣处理系统有效地分离出铝渣中的金属铝,并将分离后的铝渣用于肥料的生产。该方法已获得德国和欧盟的国际认证。

3 结语

在工业化快速发展的今天,铝渣的堆积量急剧

增加,铝渣是一种具有综合利用价值的资源,若处理不当,不仅极大地浪费了资源,日积月累势必造成堆渣占地、污染环境等一系列严重问题。国内外学者的研究发现,用废铝渣制作耐火材料、水滑石、冰晶石、建筑材料、陶瓷、沸石、聚合氯化铝、肥料等无机材料具有理论可行性,但实际生产中仍存在一定的问題。因此,可以从以下途径来解决铝渣的问题。

①研究熔融电解及铸造铝过程中氧化铝的烧损机理,分析出减少原铝烧损的方法,制定适当的工艺减少铝渣的产生量。②将小型铝加工厂的废铝进行分散回收,集中处理。③分析铝渣成分,对其合成各种无机材料的机理进行深入研究,研制出铝渣合成高价值无机材料的新工艺新方法,以提高铝渣的附加价值。④政府应该加大科研支持力度,鼓励原铝冶炼企业对铝渣进行回收利用,增强高校企业间的合作,推动铝行业的可持续发展。

参考文献

- [1] Hong J P, Jun W, Chen H Y, *et al.* Process of aluminum dross recycling and life cycle assessment for Al-Si alloys and brown fused alumina [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, (11): 2155 - 2161.
- [2] 郭菁. 电解铝灰铝渣的回收利用现状[J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2013, 27(1): 285 - 289.
- [3] 刘守信, 刘晓红, 王华, 等. 铝渣综合利用的技术进展[J]. 云南化工, 2008, (4): 64 - 67.
- [4] Yoshimura H N, Abreu A P, Molisani A L, *et al.* Evaluation of aluminum dross waste as raw material for refractories[J]. Ceramics International, 2008, 34(3): 581 - 591.
- [5] 李晓娜. 铝灰制备镁铝尖晶石及其在 Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ 耐火材料中的应用[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [6] David E, Kopac J. Hydrolysis of aluminum dross material to achieve zero hazardous waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209: 501 - 509.
- [7] 姜战. 用酸蚀铝渣和氯化钠制造冰晶石的方法: CN, 03128411. 6[P]. 2003 - 04 - 23.
- [8] Murayama N, Maekawa I, Ushiro H, *et al.* Synthesis of various layered double hydroxides using aluminum dross generated in aluminum recycling process[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 110: 46 - 52.
- [9] Ewais E M M, Khalil N M, Amin M S, *et al.* Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement [J]. Ceramics International, 2009, 35(8): 3381 - 3388.
- [10] 林心怡. 人造建材及其制造方法: CN, 201110254153. 5[P]. 2011 - 08 - 31.
- [11] 孙家瑛, 俞楠, 刘飞, 等. 再生混凝土商品砂浆: CN, 201310116671. X [P]. 2013 - 04 - 07.
- [12] Li Jiajing, Wang Jun, Chen Haiyan, *et al.* Microstructure observation of β -sialon-15R ceramics synthesized from aluminum dross[J]. Ceramics International, 2012, 38: 3075 - 3080.
- [13] 李家镜, 陈海龚, 裴伟, 等. 采用铝灰和粉煤灰合成 Sialon 粉[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(s2): 44 - 47.
- [14] 李家镜. 利用铝灰制备 Sialon 材料的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- [15] Castro M N I, Robles J M A, Hernández D A C, *et al.* Development of mullite/zirconia composites from a mixture of aluminum dross and zircon[J]. Ceramics International, 2009, 35(2): 921 - 924.
- [16] 麦满锡. 一种利用废铝渣生产内墙装饰瓷砖的方法: CN, 201310401974. 6[P]. 2013 - 09 - 06.
- [17] 徐晓虹, 熊碧玲, 吴建锋. 废铝灰制备陶瓷清水砖的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(5): 14 - 17.
- [18] 石健, 邹开云. 利用铝灰制备聚合氯化铝工艺参数的优化[J]. 南通大学学报: 自然科学版, 2011, 10(3): 31 - 34.
- [19] 刘细祥, 吴启琳, 史兵方, 等. 利用铝型材厂废铝渣制备聚合氯化铝的研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(4): 53 - 55.
- [20] Murayama N, Okajima N, Yamaoka S, *et al.* Hydrothermal synthesis of $AlPO_4$ -5 type zeolitic materials by using aluminum dross as a raw material[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(4): 459 - 462.
- [21] Murayama N, Arimura K, Okajima N, *et al.* Effect of structure-directing agent on $AlPO_4$ -*n* synthesis from aluminum dross [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(2): 110 - 114.
- [22] Kim J, Biswas K, Jhon K W, *et al.* Synthesis of $AlPO_4$ -5 and Cr- $AlPO_4$ -5 using aluminum dross [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1): 919 - 925.
- [23] 中国铝业网. 新西兰循环利用铝渣制肥料[EB/OL]. [2015 - 03 - 20]. http://www.alu.cn/aluNews/NewsDisplay_69036.html. 2011 - 10 - 28. ■