

二次铝灰特性及其解毒利用研究进展

林 坤, 张元波, 苏子键[✉], 徐佳美, 姜 涛

中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083
[✉]通信作者, E-mail: suzijian@csu.edu.cn

摘 要 二次铝灰是铝生产加工过程中产生的一种典型危险固体废弃物, 其中不仅含有 AlN、氯盐、氟化物等有害物质, 还包含大量有价含铝组分, 也是一种利用价值极大的潜在铝资源. 本文综述了二次铝灰的来源、性质以及无害化和资源化研究进展. 研究表明: 火法工艺着重于实现二次铝灰的规模利用, 处理效率高, 常见的产品包括建筑材料、耐火材料、铝酸钙脱硫剂等. 但由于盐的大量挥发, 火法工艺存在能耗高、设备腐蚀严重、以及对原料成分限制大等问题. 湿法工艺则侧重于实现二次铝灰的无害化, 是一种环境友好、对原料包容性更大的解毒方式, 但酸碱浸出过程废液排放量较大, 水浸过程 AlN 脱除不完全. 二次铝灰的高效解毒和规模化高值利用不仅可以解决危险固体废弃物大量堆存带来的潜在环境风险, 同时可以实现铝资源的最大化利用, 对生态环境和铝工业的健康发展意义重大. 建议根据二次铝灰盐含量对其进行资源整合, 分类处理. 同时加强二次铝灰在耐火材料、铝酸钙脱硫剂等高附加值领域的利用.

关键词 二次铝灰; 无害化; 资源化; 火法焙烧; 湿法浸出
分类号 TF09

Research progress on characteristics of secondary aluminum dross and its detoxification and utilization

LIN Kun, ZHANG Yuanbo, SU Zijian[✉], XU Jiamei, JIANG Tao

School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China
[✉]Corresponding author, E-mail: suzijian@csu.edu.cn

ABSTRACT Secondary aluminum dross is a typical hazardous solid waste unavoidably generated during aluminum production and processing. However, it contains not only a large amount of aluminum nitride (AlN), chlorine salts, fluoride, and other hazardous substances but also about 40% (mass fraction) of aluminum, making it a potential aluminum resource with remarkable utilization value. The annual output of secondary aluminum dross in China has estimated to be over 3 million tons based on the aluminum production in 2023. This amount will continue to rise as the amount of recycled aluminum increases. Disposal of secondary aluminum dross has become a problem restricting the development of the aluminum industry. This study reviews the sources and characteristics of secondary aluminum dross, as well as the research progress on the harmless and resourceful utilization of this dross. Moreover, it discusses the future development direction of secondary aluminum dross disposal. The research results show that the pyrometallurgical process focuses on achieving large-scale utilization of secondary aluminum dross with high processing efficiency, with the common end products being cement, refractory materials, calcium aluminate-refining agents, and ceramic heat storage balls, among others. However, owing to the considerable volatilization of salts, the pyrometallurgical process suffers high energy consumption, serious corrosion of equipment, and heavy restrictions on the composition of the raw materials. In contrast, the hydrometallurgical process focuses on achieving harmless

收稿日期: 2024–07–13

基金项目: 国家自然科学基金资助基础科学中心项目 (52474315, 72088101); 湖南省科技创新计划资助项目 (2023RC1025, 2024RC3022); 湖南省研究生科研创新项目 (CX20240246)

utilization of secondary aluminum dross, representing an environmentally friendly and more inclusive detoxification of raw materials. However, the acid and alkali leaching process suffers a large amount of waste liquid discharge, and the water leaching process results in only incomplete removal of AlN, which requires further disposal. Efficient detoxification and large-scale, high-value utilization of secondary aluminum dross can not only eliminate the potential environmental risks caused by stockpiling of hazardous solid wastes but also realize the maximum utilization of aluminum resources; this is of great importance for the ecological environment and healthy development of the aluminum industry. We recommend that secondary aluminum dross be resourced according to its salt content and categorized for disposal. Low-salt secondary aluminum dross can be directly discarded *via* the pyrometallurgical process. High-salt secondary aluminum dross can be pretreated *via* the hydrometallurgical process to remove salts and most of the nitrogen, after which the pyrometallurgical process can be employed to realize high utilization of the dross. Meanwhile, the utilization of secondary aluminum dross in high value-added materials such as calcium aluminate-refining slag, ceramic heat storage balls, and refractory materials is strengthened. Without compromising product quality, the proportion of secondary aluminum dross should be added to the greatest possible extent for maximum utilization of valuable elements in the dross. Furthermore, gases such as H₂, CH₄, and NH₃ are unavoidably generated during the hydrometallurgical process; these gases serve as a valuable by-product as well as a potential risk. Hence, methods for regulating the generation of these gases in a targeted manner and efficiently recycling them are also a future direction of study.

KEY WORDS secondary aluminum dross; harmlessness; resourcefulness; pyrometallurgical; hydrometallurgical

我国是世界上主要的铝生产国和消费国, 2023 年我国金属铝产量为 5100 万吨, 占全球产量的一半^[1]. 然而, 我国铝土矿资源禀赋不佳, 铝资源对外依存度连续多年超过 50%, 铝资源战略地位日益凸显. 据统计, 我国再生铝占比不足 30%, 远低于欧美发达国家水平. 提高再生铝占比可以有效缓解我国铝资源短缺的困境^[2].

在铝工业生产过程不可避免地会产生大量二次铝灰, 平均每生产 1 吨电解铝会产生质量分数约 1.5%~2.5% 的二次铝灰, 而每生产 1 吨再生铝产生的二次铝灰是电解铝工艺的 10~20 倍^[3]. 由此估算, 我国二次铝灰产量超 300 万吨, 累计堆存量愈千万吨. 随着我国再生铝比例的不断提高, 二次铝灰产量将进一步增大. 在当前国家全面禁止铝

废料进口形势下, 加快铝灰渣的资源化利用, 对我国铝工业的可持续健康发展至关重要^[4-5]. 基于此, 本文从环境和资源两个维度分析了二次铝灰的特性, 综述了二次铝灰无害化和资源化研究进展, 为二次铝灰的绿色高值化利用提供了一定的参考.

1 二次铝灰特性

1.1 二次铝灰的来源和组成

二次铝灰是一种危险固体废弃物^[6], 其生产过程如图 1 所示. 在高温冶炼过程中, 熔融后的铝液与空气中的 O₂ 和 N₂ 接触后被氧化为 Al₂O₃ 和 AlN, 以固体残渣的形式下沉或漂浮于铝液表面, 然后通过机械扒渣被收集^[7], 这部分残渣被称为铝灰渣 (PAD). 在扒渣过程, 大量的金属铝被带出,

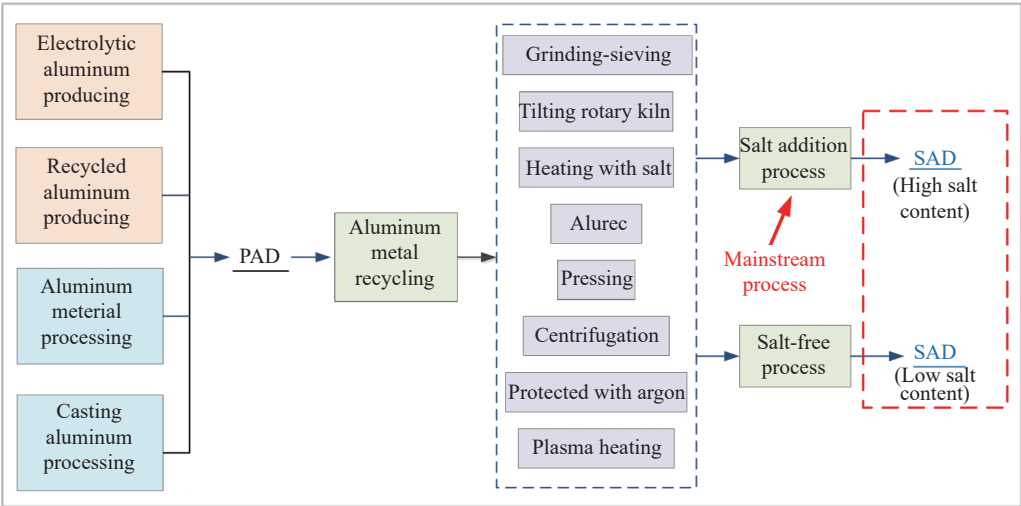


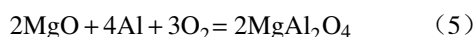
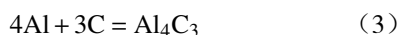
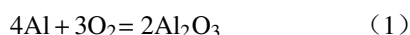
图 1 二次铝灰的产生过程

Fig.1 Secondary aluminum dross generation

通常铝灰渣中金属铝的质量分数可达 30% ~ 70%^[8]. 因此, 国内外针对铝灰渣的利用方式主要是回收其中的金属铝.

铝灰渣回收金属铝后的残渣被称为二次铝灰 (SAD). 常用的回收金属铝的方法有研磨—筛分法、倾动回转窑法和炒灰法等, 其原理是利用加热、加压、离心等方式使金属铝熔化并与渣分离^[9]. 目前, 主流工艺为回收过程加盐的炒灰法^[10]. 其目的是为了金属铝在回收过程不被氧化, 尽可能地提高回收率^[11]. 根据回收金属铝过程是否加盐, 其产生的二次铝灰中盐含量差异较大, 可以分为高盐二次铝灰和低盐二次铝灰两种. 目前对于高盐和低盐铝灰没有统一的界定, 一般以质量分数 5% 划分.

二次铝灰的成分波动较大, 主要含铝物相包括金属铝、氧化铝 (Al_2O_3)、氮化铝 (AlN)、碳化铝 (Al_4C_3) 和镁铝尖晶石 (MgAl_2O_4)^[12]. 在铝灰渣提取金属铝过程中, 受炒灰工艺水平的限制, 二次铝灰中通常还残留一定量的金属铝^[13]. Al_2O_3 和 AlN 是在高温冶炼过程中, 表层的金属铝与空气中的 O_2 和 N_2 发生氧化反应产生的 (式 (1) ~ (2))^[14]. Al_2O_3 和 AlN 的熔点很高, 在冶炼温度下难以熔化, 漂浮在铝液表面, 进而以固体渣的形式被分离^[15]. Al_4C_3 主要产生于电解铝生产工艺过程中, 由金属铝和石墨电极反应生成 (式 (3))^[16]. 而 MgAl_2O_4 主要产生于含镁铝合金的冶炼加工过程. Mg 在冶炼加工过程中很容易被氧化 (式 (4)), 在高温条件下, MgO 与金属铝反应生成 MgAl_2O_4 (式 (5))^[17].



冶炼不同牌号的铝合金时也会给二次铝灰中带入不同的合金元素. 其中铝硅系合金由于其优良的性能应用最广, 其生产过程产生的二次铝灰中通常含有一定量的 Si, 主要以单质硅 (Si) 和二氧化硅 (SiO_2) 的形式存在. 此外, 二次铝灰中还含有大量的氯盐 (NaCl 、 KCl) 以及部分氟化物 (NaF 、 Na_3AlF_6 、 MgF_2 、 CaF_2), 这主要来源于炒灰以及废铝料重熔过程加入的助熔剂^[18-19].

1.2 二次铝灰的危害

二次铝灰中含有大量有毒有害物质, 若不加

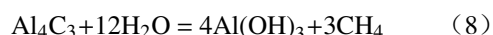
处理会对环境造成严重危害, 同时威胁动植物和人类健康. 因此, 生态环境部将二次铝灰列入了《国家危险废物名录 (2021 年版)》. 二次铝灰的主要危害如下:

(1) 大量堆存占用土地.

二次铝灰成分复杂, 难以有效利用. 在其列入危废名录以前, 大量的二次铝灰被堆存或直接填埋处理^[20], 占用了大量土地, 同时也遗留了很多环境问题. 2021 年版危废名录颁布后, 二次铝灰作为危废处理, 不能直接填埋, 处理 1 吨二次铝灰要缴纳 1000 元的环境保护税. 因此, 大量的铝加工企业产生的铝灰只能堆存在厂区内部, 严重影响企业生产.

(2) 毒害性气体造成空气污染.

二次铝灰被列为危险废物的主要原因之一是其中含有 AlN 、 Al 、 Al_4C_3 等反应性物质. 在堆存处理过程中, 二次铝灰若与水接触, AlN 会与 H_2O 反应生成有强烈刺激性气味的 NH_3 (式 (6)). NH_3 的产生不仅会严重腐蚀生产设备, 人体过量吸入时还会导致呼吸道疾病, 严重威胁人体的健康安全^[21]; 同时, Al 和 Al_4C_3 也会与 H_2O 反应生成可燃性气体 H_2 和 CH_4 (式 (7 ~ 8))^[16], 很容易引发火灾和爆炸^[22]. 此外, 其中可能存在的 AlP 遇水后也会释放出有害的 PH_3 和 H_2S 气体. 据估算, 每吨二次铝灰能够释放 250 ~ 1170 L 气体^[23], 若直接排放将对空气造成严重污染.



(3) 氟/氯组分导致水土污染.

二次铝灰中含有的氯盐 (NaCl 、 KCl) 以及可溶性的氟化物 (NaF 、 KF 等) 会随雨水进入地下水和土壤, 导致土地盐碱化和水体污染, 严重危害动植物和人类健康. 此外, AlN 水解释放的 NH_3 会导致水体 pH 值升高; 同时, 二次铝灰中还可能少量铬、铅等重金属离子, 也会对水体和土壤造成污染^[11].

1.3 二次铝灰的潜在价值

二次铝灰是一种典型危险固体废弃物, 同时也是一种利用价值极大的潜在二次资源, 其中含有大量有价元素. 表 1 列出了国内几个不同地区

厂家产生的二次铝灰的成分。

铝是二次铝灰中回收价值最高的组分。因炒灰工艺技术和装备的局限性,二次铝灰中通常还含有质量分数为 5%~15% 的金属铝,全铝(T-Al)质量分数更是高达约 40%,远高于天然铝土矿中铝的含量^[24]。2023 年,我国二次铝灰产量约为 300 万吨,按全铝质量分数 40% 折算,其中含有的铝高达 160 万吨,经济价值极高。此外,二次铝灰中通常还含有质量分数为 5%~50% 的氯盐,多为 NaCl 和 KCl 的混合盐,可回收返回炒灰过程作覆盖剂使用。

随着我国铝工业的快速发展以及再生铝比例的不断提高,二次铝灰的产量将进一步增大。实现二次铝灰的资源化利用不仅能显著降低其带来的环境风险,同时能够有效缓解我国铝资源短缺的问题。但由于铝生产加工以及金属铝回收工艺的不同,二次铝灰中各元素含量差异较大,各组分之间赋存关系复杂,有价元素难以高效回收利用。目前,二次铝灰的综合利用率不足 30%,急需一种高效绿色的利用方法。

2 二次铝灰无害化处理

二次铝灰中 AlN、可溶性氯盐和氟化物的存在不仅给环境带来了极大的风险,同时也是其难以被有效利用的原因。二次铝灰无害化的主要目的就是为了消除 AlN 的反应性及可溶性氯盐和氟化物的浸出毒性。

2.1 氯盐的脱除

从二次铝灰中提取的氯盐成分混杂,几乎没有什么商业价值。若不将其分离,具有高附加值的含铝组分则难以有效回收利用。表 2 列出了近年来二次铝灰除盐的一些方法和效果。

火法工艺是一种有效的除盐手段。在高温焙烧条件下,K、Na、Cl、F 等盐类物质以气态形式挥发然后被收集。由于盐类化合物的沸点通常超过 1400 ℃,且挥发过程大量吸热,采用火法工艺除盐对设备要求高、能耗大,不适于工业化生产。此外,挥发的盐会沉积在炉窑内衬并与耐火材料发生反应,导致窑内结圈,缩短炉窑的寿命。因此,不宜采用火法工艺除盐^[32],这也是限制二次铝灰大规模利用的主要原因之一。

表 1 国内不同厂家二次铝灰的成分(质量分数)

Table 1 Composition of secondary aluminum dross from manufacturers in various regions of China (mass fraction)													%
No.	T-Al	M-Al	O	N	Si	Cl	F	K	Na	Mg	Ca	C	Others
1	40.8	5.2	40.5	3.4	5.9	1.0	3.0	0.2	2.6	0.6	1.3	—	0.7
2	46.2	8.9	32.0	7.0	3.0	3.1	1.6	1.0	2.0	3.1	0.7	0.3	—
3	38.3	10.4	32.8	6.5	1.1	8.4	2.0	3.5	4.3	1.8	0.5	—	0.8
4	15.7	2.7	17.7	3.1	1.3	31.9	1.8	6.4	18.5	1.1	1.0	0.1	1.4

Note: T-Al is all-aluminum, M-Al is metallic aluminum.

表 2 二次铝灰中氯盐的脱除^[16,18,25-31]

Table 2 Removal of chloride salts from secondary aluminum dross ^[16,18,25-31]							
Methods	L/S	T/℃	t/min	Removal rate for Cl/%	Removal rate for Na/%	Removal rate for K/%	Ref.
Roasting with CaO		1400	120	95.9	95.3	99.5	[18]
Roasting with Na ₂ CO ₃ or CaO		1150	60	95.4			[25]
Water leaching	1.5	80	300	99.5	77.9	70.8	[26]
Water leaching	10	90	480	98.4			[27]
NaOH leaching (4%)	6	95	180	95.6			[28]
HCl leaching, pH 4	6	60	480	99.0			[29]
Carbonic acid leaching	20	18	180	~ 95.0	95.6	95.9	[30]
Carbonic acid leaching	6.25	20	60		80.1	81.4	[31]
Anhydrous ethanol leaching	20	25	40	~ 80.0	~ 80.0	~ 80.0	[16]

Note: L/S is the liquid-solid ratio, T is the temperature, and t is the reaction time, the % in the first column of the table indicate mass fraction.

根据二次铝灰中氯盐和其他组分溶解度的差异,最常用的除盐方法是水洗.氯盐在水中的溶解度很高,受液固比(L/S)、温度等因素影响较小.湿法处理后 Cl 的脱除率接近 100%^[26],而 Na 、 K 的脱除不完全^[33].采用水洗虽然可以有效脱除氯盐,但是 AlN 容易与 H_2O 反应会产生 NH_3 .为了避免除盐过程 NH_3 的释放,研究者采用无水甘油和乙醇作为介质浸出二次铝灰,盐的脱除率达到了约

80%^[16].进入溶液中的盐后续可以通过蒸发结晶回收,然后返回炒灰过程作为覆盖剂重复使用,这不仅降低了回收金属铝的成本,同时也实现了二次铝灰的最大化资源利用.

2.2 氮化铝的脱除

针对 AlN 的脱除,国内外研究者发表了大量文献.表 3 对近年来二次铝灰脱氮的方法和效果进行了总结,脱氮过程如图 2 所示.

表 3 二次铝灰中氮的脱除^[17,26,28,34-39]

Table 3 Removal of nitrogen from secondary aluminum dross^[17,26,28,34-39]

Methods	L/S	$T/^\circ C$	t/min	Removal rate/%	Ref.
Direct roasting		850	60	87.4	[34]
Roasting with $CaCl_2$ (3%)		1300	240	~ 100	[35]
Roasting with Na_3AlF_6 (17.7%)		750	194	94.7	[36]
Roasting with CaO (40%)		900	300	85.3	[37]
Roasting with Na_2CO_3 (60%)		1000	240	91.3	[37]
Water leaching	10	75	300	39.6	[38]
Water leaching	1.5	80	300	84.8	[26]
Na_2CO_3 leaching (5%)	40	80	240	94.1	[39]
Na_2CO_3 leaching (10%)	10	60	240	82.3	[38]
$NaOH$ leaching (4%)	10	60	240	95.5	[38]
$NaOH$ leaching (4%)	6	95	180	96.2	[28]
$NaOH$ leaching ($1.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	12	80	30	40.0	[17]

Note: All % in the first column of the table indicate mass fraction.

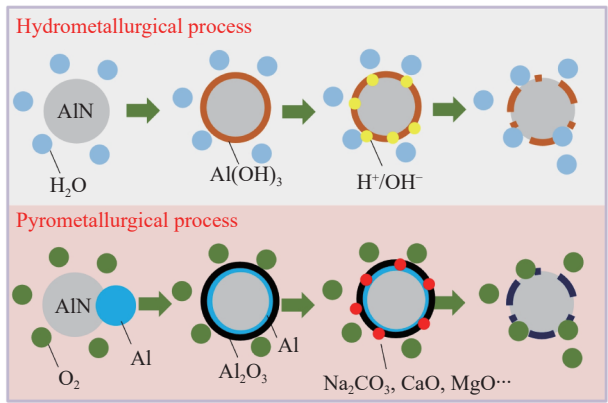


图 2 二次铝灰脱氮过程示意图
Fig.2 Denitrification process of secondary aluminum dross

火法工艺是二次铝灰最直接的脱氮方式^[37].在高温条件下, AlN 很容易与 O_2 反应生成 Al_2O_3 , N 主要以无害的 N_2 脱除.但生成的 Al_2O_3 以及熔融的金属铝覆盖 AlN 颗粒表面,形成一层致密的氧化膜,阻碍了脱氮的进一步发生.在 $850\text{ }^\circ C$ 下焙烧 60 min,脱氮率低于 90%^[34].为了实现二次铝灰的深度脱氮,常用的方法是添加 CaO 、 $CaCl_2$ 、 Na_2CO_3 、

冰晶石等物质,在高温条件下与表层的 Al_2O_3 反应,同时气体产物的释放形成微孔结构,为 AlN 与 O_2 接触提供了通道,从而促进了氮的脱除.在 $1300\text{ }^\circ C$ 以上温度焙烧,二次铝灰中的氮化铝几乎可以完全脱除.但由于二次铝灰的脱氮和除盐总是同步进行的,采用火法工艺脱氮只适用于盐含量较低的二次铝灰.

湿法脱氮是一种更加环保和有效的方式.常温下, AlN 与 H_2O 接触后会迅速反应生成 $Al(OH)_3$ 并释放出 NH_3 .在 pH 值一定的情况下,增大液固比和升高温度是提高脱氮率的有效方法.二次铝灰水浸的脱氮率很难再进一步提高,这是由于 AlN 与 H_2O 反应过程,新生成的 $Al(OH)_3$ 包裹在 AlN 颗粒表面,抑制了内部 AlN 与 H_2O 的接触.根据 $Al-H_2O$ 系的电位- pH 图可知,增大或减小溶液的 pH 值均可实现 $Al(OH)_3$ 的溶解^[40].传统的湿法工艺多采用外加酸(HCl 、 H_2SO_4)或碱($NaOH$ 、 Na_2CO_3)的方式,使表层的 $Al(OH)_3$ 以 Al^{3+} 或 $Al(OH)_4^-$ 的形式溶解,进而暴露出颗粒内部的 AlN 继续与 H_2O

反应. 采用质量分数为 4% 的 NaOH 溶液浸出, 二次铝灰的脱氮率达到了 95% 以上. 但酸、碱的引入一方面增加了生产的成本, 同时对生产设备也提出了更苛刻的要求. 在低液固比条件下利用 AlN 水解释放 NH₃ 营造的碱性环境实现二次铝灰的自驱动脱氮是可行的方式, 在液固比为 1.5 的条件下, 二次铝灰水浸脱氮率达到了 84.8%^[26].

此外, 采用湿法工艺脱氮还必须考虑二次铝灰处理过程中气体排放的潜在环境风险. 除 NH₃ 以外, Al 和 Al₄C₃ 也会与 H₂O 发生反应生成 H₂ 和 CH₄. NH₃ 可以通过吸收塔 (H₂SO₄) 去除, CH₄ 和

H₂ 则被送入锅炉燃烧处理^[2]. 抑制 AlN 的水解, 避免浸出过程 NH₃ 的释放也是一种考虑的方案. 研究表明^[31], 在浸出过程通入 CO₂ 可以显著抑制 AlN 的水解, 释放的 NH₃ 与 CO₂ 反应生成 NH₄HCO₃, 使浸出液的 pH 稳定在中性, 抑制了 AlN 的进一步水解. 采用无水甘油和无水乙醇作为介质也可以避免浸出过程 NH₃ 的释放.

2.3 氟化物的脱除或固化

可溶性的氟化物对环境和生物有严重危害. 因此, 二次铝灰中氟化物的处置是必要的. 表 4 列出了近年来二次铝灰中氟化物的一些处置方法和效果.

表 4 二次铝灰中氟化物的处理^[18,27-29,36,41]

Table 4 Treatment of fluoride in secondary aluminum dross^[18,27-29,36,41]

Methods	L/S	T/°C	t/min	Removal rate/%	Fixation rate/%	Ref.
Roasting with CaO		1400	120	16.7	83.3	[18]
Roasting with CaCl ₂ (3%)		1300	240		79.2	[36]
Water leaching	10	90	480	93.4		[27]
NaOH leaching (4%)	6	95	180	69.2		[28]
NaOH leaching (10%)	4	80	20	95.8		[41]
HCl leaching, pH 4	6	60	480	87.7		[29]

Note: All % in the first column of the table indicate mass fraction.

脱除和固化是处置氟化物的两种方案. 在高温条件下, 二次铝灰中的氟化物以气态形式挥发然后被收集. 但挥发的氟化物会严重腐蚀炉衬, 对设备的要求高, 工业化难度大. 在焙烧过程添加 CaO 和 CaCl₂ 后可以将大部分的 F 固化, 但仍有约 20% 的 F 挥发^[18].

湿法工艺是最有效的脱氟方法. 二次铝灰中的氟化物包括可溶性的 NaF、KF 以及难溶于水的 Na₃AlF₆、CaF₂ 和 MgF₂ 等. 可溶性氟化物 (NaF、KF) 的处理工艺已经很成熟, 通常直接采用水浸处理. 进入溶液的 F 通过加入 Ca²⁺ 生成沉淀 (2F⁻+Ca²⁺=CaF₂), 常用的钙源包括 CaO 和 CaCl₂. Na₃AlF₆ 难溶于水, 但可以在铝盐和铁盐中溶解. 研究表明^[42], 在酸浸条件下, Al³⁺ 可以促进 Na₃AlF₆ 在酸中溶解形成稳定的氟铝络合物进而被脱除. 含氟酸浸液通过添加 NaF 并调节 pH 可以制备出人造冰晶石, 返回电解铝工艺使用. 而 CaF₂、MgF₂ 等物质化学性质稳定, 不具有浸出毒性, 无需专门处理.

2.4 其他杂质的处理

除上述毒害组分外, 二次铝灰中通常还含有一定含量的 Mg、Si、Ca 等杂质元素. 二次铝灰中的 Mg 主要以 MgAl₂O₄ 的形式存在, Si 主要以单

质 Si、SiO₂ 以及铝硅酸盐的形式存在, Ca 主要以 CaF₂ 的形式存在.

针对不同的目标产品, 二次铝灰预处理过程中对 Mg、Ca、Si 的处置方法有所不同. 对于 Mg 含量较高的二次铝灰通常将其无害化后用于制备镁铝尖晶石耐火材料. 而膨胀性较低的含硅物相的存在可能会导致耐火材料的机械强度和体积密度降低. 研究表明, 含硅组分可在碱性环境溶解^[43], 将酸处理后的残渣利用 NaOH 溶液碱浸, 硅脱除率为 49.60%^[44]. “碱性焙烧—浸出—脱硅—蒸发结晶”工艺可以实现硅铝酸钠溶液的深度脱硅, 在 CaO 和 MgO 组合脱硅剂作用下, 硅脱除率达到 96.58%^[45]. 有研究者利用解毒后的二次铝灰通过配加高岭土等辅料高温焙烧制备出了性能优陶瓷蓄热球, 含硅物相在此过程作为有用组分生成莫来石相^[46]. 而二次铝灰中的 Ca 的质量分数通常低于 1%, 对于大部分产品是无害的. 将二次铝灰中的 CaF₂ 留在渣中用于制备铝酸钙精炼渣可以实现含钙组分的最大化利用.

2.5 毒害组分的协同处理

仅针对二次铝灰中单一毒害组分进行处置往往会造成工业生产流程长、成本增加, 难以满足实

际工业生产的要求. 因此, 实现多种毒害组分的同步解毒是实现二次铝灰规模化处置的有效途径.

研究团队前期开发了一种机械活化与钙剂添加剂协同强化二次铝灰同步脱氮、除盐和固氟的新技术^[47]. 利用机械球磨破坏 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 包裹结构, 外配钙基添加剂取代 Na^+ 、 K^+ 与 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 化合生成铝硅酸钙沉淀, 同时 Ca^{2+} 与 F^- 结合生成 CaF_2 , 促进 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶出, 强化 Na 、 K 的脱除及 F 的固化. 在液固比为 1.5, 温度为 80 °C 条件下浸出 300 min, 脱氮率提高至 94.74%, Na 、 K 质量分数分别降低至 0.21% 和 0.13%, Cl 脱除率为 99.33%, F 固化率为 99.18%. 实现了二次铝灰低液固比、零酸/碱添加剂条件下的深度脱氮除盐固氟, 浸出液可循环利用, 成本低.

3 二次铝灰资源化利用

二次铝灰虽然被列为了危险固体废弃物, 但同时也是一种回收价值极大的二次铝资源, 实现其高值化利用不仅可以解决二次铝灰堆存带来的环境风险, 同时对于缓解我国铝资源紧缺的问题意义重大. 目前, 二次铝灰的综合利用主要集中在氧化铝粉、耐火材料、建筑材料、铝酸钙炼钢脱硫剂等领域. 表 5 列出了近年来二次铝灰综合利用

的途径.

3.1 制备氧化铝粉

二次铝灰中氧化铝的含量很高, 采用二次铝灰制备高纯氧化铝粉是首选的方式. 如图 3 所示, 从二次铝灰中提取氧化铝多采用焙烧—浸出工艺. 首先将二次铝灰与碳酸盐 (Na_2CO_3 、 CaCO_3 等) 混合烧结, 含铝物相在高温下转化为可溶的铝酸盐. 然后采用水浸或碱浸得到铝酸钠溶液, 经纯化后通入 CO_2 调节 pH, 使 Al 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式沉淀. 过滤干燥后在高温下煅烧即可制得高纯的氧化铝粉.

利用 Al_2O_3 两性氧化物的性质, 可以直接采用酸浸或碱浸提铝. 在强酸/碱作用下, 含铝物相以 Al^{3+} 或 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的形式进入溶液, 其他不溶物则留在渣系. 然后通过调节溶液 pH 使 Al^{3+} 或 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 沉淀, 过滤干燥后煅烧即可制备出高纯的氧化铝粉.

3.2 制备耐火材料

在二次铝灰中添加 MgO 可以制备主要晶相为镁铝尖晶石的耐火材料, 工艺流程如图 4 所示. 在温度为 1300 °C 以上时, 二次铝灰中的铝主要以 Al_2O_3 的形式存在, 并与 MgO 自发反应生成镁铝尖晶石 (式 (5)). 二次铝灰中原生的 MgAl_2O_4 作为晶种, 有效促进了 MgAl_2O_4 的快速生成. 随着温度的提高, 尖晶石的结晶度、密度明显提高. 增大 MgO

表 5 二次铝灰资源化利用研究^[14,46,48-62]

Table 5 Studies on resource utilization of secondary aluminum dross^[14,46,48-62]

Products	Methods	T/°C	t/min	Ref.
Aluminum oxide powder	Direct roasting	1150	120	[48]
Aluminum oxide powder	NH_4HSO_4 roasting, water leaching	400	90	[49]
Aluminum oxide powder	Alkali roasting, leaching	1000	120	[50]
Refractory materials	Roasting with CaO , MgO	1500	180	[51]
Magnesium–aluminum spinel	Roasting with MgO	1400	180	[52]
Free-burning brick	water leaching, pressing and molding with lime and cement	25		[53]
Composite ceramics	Sintering with rutile	1300	360	[54]
Porous ceramics	Ball milling–leaching, roasting	1400	120	[55]
Ceramic heat storage ball	Sintering with kaolin	1400	180	[46]
Calcium aluminate	Roasting with CaO	1400	120	[14]
Calcium aluminate	Water leaching, roasting with CaO	1600	60	[56]
Calcium aluminate	Roasting with CaO (argon gas protection)	1450	120	[57]
Zeolites	NaOH reactor synthesis	720	80	[58]
Zeolites	NaOH molten	1440	80	[59]
Polymeric aluminum chloride	Acid dissolution, polymerization	85	420	[60]
Polymeric aluminum chloride	Water washing, acid leaching, polymerization	85	120	[61]
Hydrogen	Alkali leaching	40	90	[62]

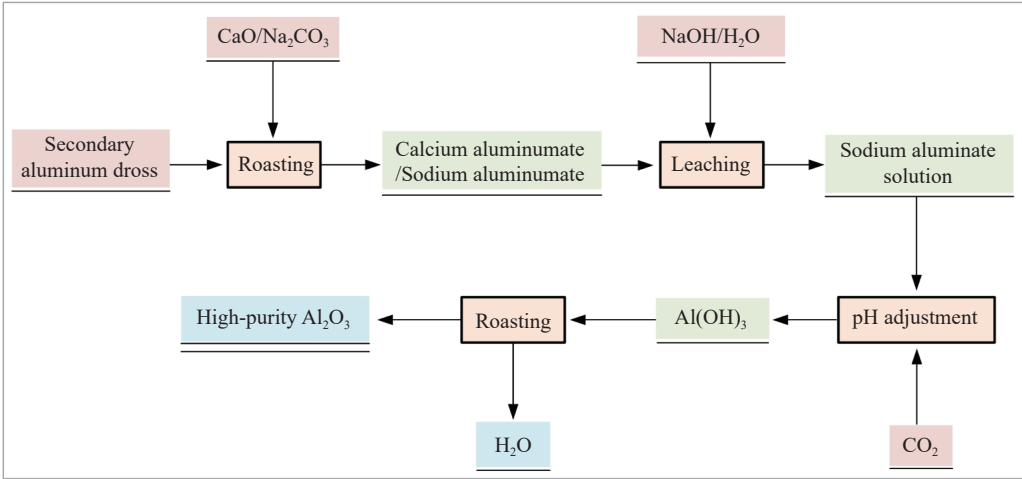


图3 二次铝灰制备高纯氧化铝粉过程

Fig.3 Preparing high-purity alumina powder from secondary aluminum dross

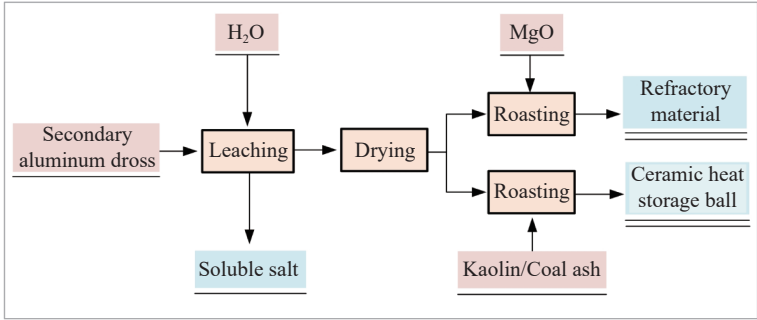


图4 二次铝灰制备耐火材料和陶瓷蓄热球过程

Fig.4 Preparing refractories and ceramic heat storage spheres from secondary aluminum dross

添加量有助于提高尖晶石的强度和韧性. 但盐类物质会降低耐火材料的抗氧化水平, 预先脱除原料中的盐组分可以显著提高耐火材料的使用寿命.

此外, 二次铝灰通过配加含硅原料(硅粉、金红石、粉煤灰等)可以制备更具有经济价值的陶瓷^[54-55]. 然而, 二次铝灰中杂质成分较多, 易形成低共熔点物质, 影响产品性能, 需要对其进行预处理. 值得关注的是, 有研究将二次铝灰进行水浸处理, 随后添加高岭土制备陶瓷蓄热球, 通过优化颗粒级配以改善蓄热球的微观结构, 调控蓄热球物料配比使其在焙烧过程生成适量的莫来石物相, 从而有效提高蓄热球的抗热震性能, 1375 ℃ 条件下制备的蓄热球抗热震性能达 40 次, 导热系数为 $2.48 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 耐火度大于 1800 ℃^[46,63]. 由于浸出过程新生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 活性较高, 反应性更好, 焙烧温度也显著降低.

3.3 制备建筑材料

将二次铝灰用于生产建筑材料是实现二次铝灰大规模利用的一个重要途径. 二次铝灰不仅可以作为建筑填充骨料, 同时也可以用于制备铝酸

盐水泥、硅酸盐水泥以及硫铝酸盐水泥等. 由于二次铝灰的粒度较细, 难以制备出高强度的建筑骨料, 因此目前的研究更多地集中在利用二次铝灰制备水泥上. 其原理是用二次铝灰替代部分铝矾土, 在高温(1200 ~ 1500 ℃)条件下生成铝酸钙、硫铝酸钙、硅酸钙等物相. 然而, 二次铝灰添加量过高会导致水泥中的氯含量超标, 从而难以凝固, 极大地限制了二次铝灰的大规模利用. 有效的解决方式是采用湿法工艺预先水洗除盐.

3.4 制备铝酸钙精炼渣

Al_2O_3 与 CaO 在高温条件下会反应生成铝酸钙, 工艺流程如图 5 所示. 将二次铝灰与含钙原料(CaO 、 CaCO_3 等)混合烧结或熔融可制备出系列铝酸钙产物^[47,64-67]. $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 12 : 7 时制备的铝酸钙主要物相为 $11\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 脱硫效果达到 92.9%^[47,66]. 二次铝灰中大部分的 F 以 CaF_2 的形式固化在铝酸钙产品中, 作为炼钢脱硫的有用组分^[67]. 在氩气气氛条件下, 二次铝灰配加 CaO 焙烧, 可以在制备出铝酸钙的同时保护 AlN 不被氧化, 使其在炼钢过程中发挥脱氧剂的作用. 有研

究将铝灰中的金属铝保留(质量分数为 10% ~ 35%), 可直接用于炼钢过程脱氧脱硫. 但有害元素的存在会影响钢材性能, 同时盐类物质在高温条件下的挥发会产生大量有害的盐蒸汽, 易造成设备腐蚀, 毒害组分的预处理是必要的.

3.5 其他产品

聚合氯化铝是一种常用净水剂, 可以有效脱除水中的重金属离子. 将二次铝灰经水洗脱盐、酸浸提铝、聚合熟化可制备出聚合氯化铝(PAC), 工艺流程图如图 6 所示. 首先将二次铝灰进行水洗脱除氮和可溶性盐, 水洗渣加入盐酸进行酸浸, 含铝组分在强酸作用下以 Al^{3+} 进入溶液, 进一步向酸浸液中加入铝酸钙或碳酸钠等加热聚合即可制备出符合国家标准聚合氯化铝产品. 由于二次铝灰中本身可能存在有毒的氟化物和重金属离子, 因此在制备聚合氯化铝的过程还应重点关注毒害组分的解毒.

二次铝灰制备沸石也是一种有效的处理途径, 在高压碱浸条件下, 每吨二次铝灰可生产 0.3 ~ 0.55 吨商业级沸石^[68]; 此外, 二次铝灰中的金属铝与水反应可用以制备 H_2 , 球磨碱浸可以增大二次铝灰比表面积、破坏反应产物层, 从而促进 H_2 的释放. 利用二次铝灰中 AlN 的还原性解毒重金属也是目前新兴的研究热点^[69].

4 结论和展望

二次铝灰作为铝生产和加工过程中产生的一种危险固体废弃物, 其中不仅含有大量 AlN 、氯盐、氟化物等有害物质, 还包含质量分数约 40% 的铝, 因此, 二次铝灰也是一种利用价值极大的潜在铝资源. 目前二次铝灰的处置工艺主要包括火法工艺和湿法工艺两类. 火法工艺着重于实现二次铝灰的规模利用, 常见的产品包括水泥、耐火材料、铝酸钙精炼剂、陶瓷蓄热球等. 湿法工艺则侧重于实现二次铝灰的无害化, 是一种对原料包容性更大的解毒方式, 同时制备出 H_2 、 CH_4 、铵盐等副产品. 尽管目前针对二次铝灰进行无害化和资源化利用的研究已经取得了很多的成果, 但仍有大量工作需要进一步深入研究:

(1) 火法工艺由于盐类物质的大量挥发, 存在能耗高、设备腐蚀严重、有价元素难以完全利用等问题. 湿法工艺可以有效脱除盐类物质, 然而酸碱浸出过程废液排放量较大, 水浸产物仍含有一定量的 AlN , 需要进一步处置. 建议根据盐含量对二次铝灰资源进行整合分类, 低盐二次铝灰可直接采用火法工艺处置, 高盐二次铝灰则选用湿法预处理脱除盐分 and 大部分的氮, 再采用火法工艺实现二次铝灰的高值化.

(2) 目前二次铝灰的大规模利用仍停留在低

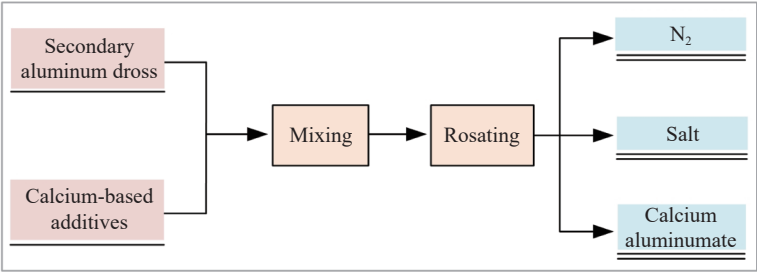


图 5 二次铝灰制备铝酸钙过程
Fig.5 Preparing calcium aluminate from secondary aluminum dross

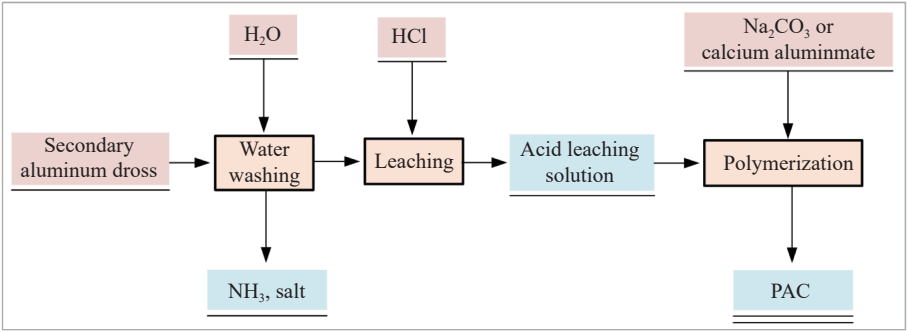


图 6 二次铝灰制备聚合氯化铝过程
Fig.6 Preparing polymeric aluminum chloride from secondary aluminum dross

附加值水泥、建筑骨料等产品,经济效益较差. 建议加强二次铝灰在铝酸钙精炼渣、陶瓷蓄热球、耐火材料等高附加值领域的利用,在不影响产品质量的前提下,尽可能提高二次铝灰添加比例,实现二次铝灰中有价元素价值的最大化利用.

(3)湿法浸出过程中不可避免会产生 H_2 、 CH_4 和 NH_3 , 这既是一种有价值的附加产品,同时也可能带来潜在的风险. 如何定向调控 H_2 、 CH_4 和 NH_3 的生成并将其有效回收,是有未来可以深入研究的方向.

参 考 文 献

- [1] Chen W X. Recycled aluminum: An important role in the green development of aluminum industry. *China Nonferrous Met*, 2024(9): 34
(陈韦霞. 再生铝: 铝工业绿色发展的重要角色. 中国有色金属, 2024(9): 34)
- [2] Mahinroosta M, Allahverdi A. Hazardous aluminum dross characterization and recycling strategies: A critical review. *J Environ Manag*, 2018, 223: 452
- [3] Kudyba A, Akhtar S, Johansen I, et al. Valorization of aluminum dross with copper via high temperature melting to produce Al-Cu alloys. *Materials (Basel)*, 2021, 14(15): 4117
- [4] Zhu X Y, Jin Q. Comparison of three emerging dross recovery processes in China's aluminum industry from the perspective of life cycle assessment. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(19): 6776
- [5] Liu F Q, Qiu D F, Gu S Q, et al. Analysis of competitiveness of China's aluminum industry in the world and its development trend. *Chin J Eng*, 2022, 44(4): 561
(刘凤琴, 邱定蕃, 顾松青, 等. 我国铝冶炼工业的竞争力分析及发展趋势. 工程科学学报, 2022, 44(4): 561)
- [6] Zhu X Y, Jin Q, Ye Z. Life cycle environmental and economic assessment of alumina recovery from secondary aluminum dross in China. *J Clean Prod*, 2020, 277: 123291
- [7] Zhang Y, Li Y, Li C L, et al. Characteristics and removal process of aluminum nitride in secondary aluminum dross: A review. *Conserv Util Miner Resour*, 2021, 41(2): 144
(张宇, 李勇, 李春雷, 等. 二次铝灰中氮化铝的特性及其脱除工艺研究进展. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 144)
- [8] Abdulkadir A, Ajayi A, Hassan M I. Evaluating the chemical composition and the molar heat capacities of a white aluminum dross. *Energy Procedia*, 2015, 75: 2099
- [9] Xing X J, Wu Y D. Review on development on the utilization of aluminum dross. *Environ Eng*, 2021, 39(3): 148
(邢修君, 吴跃东. 国内外铝灰资源化利用技术发展现状. 环境工程, 2021, 39(3): 148)
- [10] Guo R, Liu X Z, Li Q D, et al. Present situation of high value recycling technology of aluminum ash. *Inorg Chem Ind*, 2017, 49(11): 12
(郭冉, 刘雄章, 李青达, 等. 铝灰高值化回收利用技术现状. 无机盐工业, 2017, 49(11): 12)
- [11] Shi Z P, Jiang L, Yang H L, et al. Research status of recycling and resource utilization of aluminum dross. *Inorg Chem Ind*, 2020, 52(9): 21
(石志平, 姜澜, 杨洪亮, 等. 铝灰的回收处理及资源化利用研究现状. 无机盐工业, 2020, 52(9): 21)
- [12] Hwang J Y, Huang X, Xu Z. Recovery of metals from aluminum dross and saltcake. *J Miner Mater Charact Eng*, 2006, 5(1): 47
- [13] Gil A, Korili S A. Management and valorization of aluminum saline slags: Current status and future trends. *Chem Eng J*, 2016, 289: 74
- [14] Cao W. Analysis on how to effectively reduce the casting loss in aluminum casting process. *Nonferrous Met Process*, 2018, 47(1): 30
(曹巍. 浅析如何有效降低铝熔铸过程中的铸损. 有色金属加工, 2018, 47(1): 30)
- [15] Zhang Y, Guo Z H, Han Z Y, et al. Effects of AlN hydrolysis on fractal geometry characteristics of residue from secondary aluminium dross using response surface methodology. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2018, 28(12): 2574
- [16] Hu K T, Reed D, Robshaw T J, et al. Characterisation of aluminium black dross before and after stepwise salt-phase dissolution in non-aqueous solvents. *J Hazard Mater*, 2021, 401: 123351
- [17] Zhang Y, Guo Z H, Han Z Y, et al. Feasibility of aluminum recovery and $MgAl_2O_4$ spinel synthesis from secondary aluminum dross. *Int J Mine Metall Mater*, 2019, 26(3): 309
- [18] Liu K. *Study on Impurity Removal by Secondary Aluminum Ash Sintering and Simultaneous Preparation of Calcium Aluminate for Steelmaking* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2022
(刘康. 二次铝灰烧结除杂并同步制备炼钢用铝酸钙的研究[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2022)
- [19] Liang C, Zhao R M, Peng J P, et al. Treatment of carbon residue from aluminum electrolysis cell using Na_2CO_3 . *Chin J Eng*, 2021, 43(8): 1055
(梁诚, 赵润民, 彭建平, 等. 利用 Na_2CO_3 处理铝电解槽炭渣的研究. 工程科学学报, 2021, 43(8): 1055)
- [20] McLean A, Yang Y D, Barati M. Refining fluxes for metallurgical melts based on waste materials of the aluminium industry. *Miner Process Extr Metall*, 2017, 126(1-2): 106
- [21] Guo J M, Zhou Z, Ming Q, et al. Recovering precipitates from dechlorination process of saline wastewater as poly aluminum chloride. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131612
- [22] Fukumoto S, Hookabe T, Tsubakino H. Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions. *J Mater Sci*, 2000, 35(11): 2743
- [23] Manfredi O, Wuth W, Bohliger I. Characterizing the physical and chemical properties of aluminum dross. *JOM*, 1997, 49(11): 48

- [24] Tsakiridis P E. Aluminium salt slag characterization and utilization-A review. *J Hazard Mater*, 2012, 217: 1
- [25] 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. *Ceram Int*, 2022, 48(1): 953
- [26] Zhang Y B, Lin K, Su Z J, et al. Self-driven hydrolysis mechanism of secondary aluminum dross (SAD) in the hydrometallurgical process without any additives. *Chem Eng J*, 2023, 466: 143141
- [27] Shi M, Li Y, Ni P. Recycling valuable elements from aluminum dross. *Int J Environ Sci Technol*, 2022, 19(12): 12069
- [28] 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 Mater Res Technol*, 2020, 9(5): 9735
- [29] Bao S C, Li S Q, Zhang C Q, et al. Leaching and recycling analysis of fluorine and chlorine in secondary aluminum dross. *China Metall*, 2018, 28(10): 24
(鲍善词, 李素芹, 张昌泉, 等. 二次铝灰中氟、氯的浸出与回收分析. 中国冶金, 2018, 28(10): 24)
- [30] Li P, Guo M, Zhang M, et al. Leaching process investigation of secondary aluminum dross: The effect of CO₂ on leaching process of salt cake from aluminum remelting process. *Metall Mater Trans B*, 2012, 43(5): 1220
- [31] David E, Kopac J. The assessment of the recycling process of aluminum hazardous waste and a new route of development. *Mater Today: Proc*, 2019, 10: 340
- [32] Shen H L, Liu B, Ekberg C, et al. Harmless disposal and resource utilization for secondary aluminum dross: A review. *Sci Total Environ*, 2021, 760: 143968
- [33] Lin K, Su Z J, Xu J M, et al. Double-edged effects of aluminosilicates formation on denitrification and desalination during the leaching process of secondary aluminum dross (SAD). *Sep Purif Technol*, 2025, 353: 128383
- [34] Li S, Kang Z S, Liu W C, et al. Process optimization for AlN removing from aluminum dross by response surface method. *Environ Prot Chem Ind*, 2021, 41(2): 184
(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. 化工环保, 2021, 41(2): 184)
- [35] Li Y, Peng L, Wang H B, et al. Study on removal of fluoride and nitride in secondary aluminum dross by high temperature roasting. *Conserv Util Miner Resour*, 2020, 40(6): 133
(李勇, 彭莉, 王海斌, 等. 二次铝灰高温焙烧脱氮固氟试验研究. 矿产保护与利用, 2020, 40(6): 133)
- [36] Wang J H, Zhong Y Q, Tong Y, et al. Removal of AlN from secondary aluminum dross by pyrometallurgical treatment. *J Cent South Univ*, 2021, 28(2): 386
- [37] Ni H J, Lu C Y, Zhang Y, et al. Effects of sodium carbonate and calcium oxide on roasting denitrification of recycled aluminum dross with high nitrogen content. *Coatings*, 2022, 12(7): 922
- [38] He Y D, Li Y L, Ma B, et al. Effects of wet process on harmless nitrogen removal from secondary Al ash. *Spec Cast Nonferrous Alloys*, 2021, 41(6): 679
(贺永东, 李颜凌, 马斌, 等. 湿法工艺对二次铝灰无害化脱氮的影响. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(6): 679)
- [39] Tang L H. *Study on Transformation of Aluminum Nitride in Aluminum Dross in Roasting and Hydrolyzing Process* [Dissertation]. Shenyang: Northeastern University, 2015
(唐铃虹. 铝灰渣中氮化铝在焙烧与水解过程中转化的研究[学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2015)
- [40] Xue Y, Liu X M, Xu C B, et al. Hydrometallurgical detoxification and recycling of electric arc furnace dust. *Int J Miner Metall Mater*, 2023, 30(11): 2076
- [41] Gao Q, Guo Q, Li Y L, et al. Innovative technology for defluorination of secondary aluminum dross by alkali leaching. *Miner Eng*, 2021, 172: 107134
- [42] Feng H G, Zhang G F, Yang Q, et al. The investigation of optimizing leaching efficiency of Al in secondary aluminum dross via pretreatment operations. *Processes*, 2020, 8(10): 1269
- [43] Wang Y G, Liu X M, Xie Z Q, et al. Rapid evaluation of the pozzolanic activity of bayer red mud by a polymerization degree method: Correlations with alkali dissolution of (Si+Al) and strength. *Materials*, 2021, 14(19): 5546
- [44] Hou J X, Li Z B, Li S P, et al. Preparation of magnesium aluminate spinel and mild desilication of acidolysis residue from secondary aluminum dross. *Nonferrous Met (Extr Metall)*, 2022(10): 58
(侯佳鑫, 李占兵, 李少鹏, 等. 二次铝灰酸解渣温和脱硅制备镁铝尖晶石. 有色金属, 2022(10): 58))
- [45] Wang H L. *Desilication and Evaporation Study of Alkaline Roasted Treated Aluminum Slag and Silica-Alumina Solution* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2022
(王焕龙. 碱性焙烧处理铝渣及硅铝溶液的脱硅与蒸发研究[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2022)
- [46] Zhang Y B, Xu J M, Liu J C, et al. A novel value-added utilization route for washed residue of secondary aluminum dross: Preparing corundum-spinel ceramic spheres for high-temperature heat storage. *Ceram Int*, 2024, 50(1): 1379
- [47] Zhang Y B, Su Z J, Liu K, et al. *A Kind of High Magnesium Aluminum Dross Melting Calcium Aluminate Steelmaking Desulfurization Agent Method*: China Patent, 202011500145. X. 2020-12-18
(张元波, 苏子健, 刘康, 等. 一种高镁铝灰渣熔制铝酸钙炼钢脱硫剂的方法: 中国专利, 202011500145. X. 2020-12-18)
- [48] Öner İ E, Polat B T, Kan S, et al. Evaluation of aluminum white dross // *12th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*. Anaheim, 2022: 413
- [49] Shi M, Li Y. Extraction of aluminum based on NH₄HSO₄ roasting and water leaching from secondary aluminum dross. *JOM*, 2022, 74(9): 3239
- [50] Tian L, Zhao J P, Du J W, et al. Study on the preparation of metallurgical grade alumina from aluminum ash in secondary aluminum process. *Light Met*, 2019(6): 25
(田林, 赵加平, 杜建伟, 等. 再生铝过程铝灰渣提取冶金级氧化

- 铝研究. 轻金属, 2019(6): 25)
- [51] Zhang Y, Guo C H, Wang S, et al. Sintering fabrication of gehlenite/magnesia-alumina spinel composites by secondary aluminum dross. *Chin J Nonferrous Met*, 2018, 28(2): 334
(张勇, 郭朝晖, 王硕, 等. 二次铝灰烧结制备钙铝黄长石/镁铝尖晶石复相材料. 中国有色金属学报, 2018, 28(2): 334)
- [52] Zhang Y, He X J, Yu C L, et al. Sintering fabrication of magnesia-alumina spinel by secondary aluminum dross. *Nonferrous Met Sci Eng*, 2021, 12(6): 42
(张勇, 何小娟, 喻成龙, 等. 二次铝灰烧结制备镁铝尖晶石材料. 有色金属科学与工程, 2021, 12(6): 42)
- [53] Tang W J, Ni H J, Xu Q, et al. Study on mechanical properties of non-fired brick prepared from aluminum industrial slag. *Met Mine*, 2020(7): 211
(唐伟佳, 倪红军, 许茜, 等. 铝工业废渣制备免烧砖的力学性能研究. 金属矿山, 2020(7): 211)
- [54] Ewais E M M, Besisa N H A. Tailoring of magnesium aluminum titanate based ceramics from aluminum dross. *Mater Des*, 2018, 141: 110
- [55] Li W H, Zhang X Y, Shen H L, et al. Hydrolysis-induced simultaneous foaming and coagulation casting of secondary aluminum dross aqueous suspension. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(6): 3364
- [56] He C, He Y D, Zhao Y K, et al. Synthesis of calcium aluminate from secondary aluminium ash and its phase change. *Spec Cast Nonferrous Alloys*, 2021, 41(11): 1436
(何超, 贺永东, 赵亿坤, 等. 二次铝灰合成铝酸钙及其物相变化研究. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(11): 1436)
- [57] Hu S Y, Wang D, Hou D, et al. Research on the preparation parameters and basic properties of premelted calcium aluminate slag prepared from secondary aluminum dross. *Materials (Basel)*, 2021, 14(19): 5855
- [58] López-Delgado A, Robla J I, Padilla I, et al. Zero-waste process for the transformation of a hazardous aluminum waste into a raw material to obtain zeolites. *J Clean Prod*, 2020, 255: 120178
- [59] Wajima T. A novel process for recycling of aluminum dross using alkali fusion. *Mater Trans*, 2020, 61(11): 2208
- [60] Xie P H. Experimental study on one-step synthesis of polymerized aluminum chloride by acid dissolution of aluminum dross. *Gansu Petrol Chem Ind*, 2014(1): 22
(解平和. 铝灰酸溶一步法合成聚合氯化铝的实验研究. 甘肃石油和化工, 2014(1): 22)
- [61] Chao X, Zhang T A, Zhang Y B, et al. Study on the preparation of polyaluminum chloride by acid leaching of secondary aluminum dross. *Nonferrous Met Sci Eng*, 2021, 12(5): 1
(晁曦, 张延安, 张宇斌, 等. 二次铝灰酸浸制备聚合氯化铝的研究. 有色金属科学与工程, 2021, 12(5): 1)
- [62] Meshram A, Jain A, Rao M D, et al. From industrial waste to valuable products: Preparation of hydrogen gas and alumina from aluminium dross. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2019, 21(4): 984
- [63] Zhang Y B, Liu J C, Su Z J, et al. A Kind of Porous Ceramic Heat Storage Ball and the Method of Preparing Porous Ceramic Heat Storage Ball Based on Secondary Aluminum Dross: China Patent, 202211272910.6. 2022-10-18
(张元波, 刘继成, 苏子键, 等. 一种多孔陶瓷蓄热球及基于二次铝灰制备多孔陶瓷蓄热球的方法: 中国专利, 202211272910.6. 2022-10-18)
- [64] Zhang Y B, Su Z J, Lin K, et al. A Method for Deep Detoxification of Secondary Aluminum Dross in Hydrometallurgical Process: China Patent, 202211171851.3. 2022-09-26
(张元波, 苏子键, 林坤, 等. 一种二次铝灰湿法深度解毒的方法: 中国专利, 202211171851.3. 2022-09-26)
- [65] Su Z J, Zhang Y B, Liu K, et al. A Kind of Low Magnesium Aluminum Dross Synchronous Activation Inerting De-hybridization Melting Calcium Aluminate Method: China Patent, 202011500535.7. 2020-12-18
(苏子键, 张元波, 刘康, 等. 一种低镁铝灰同步活化惰化除杂熔制铝酸钙的方法: 中国专利, 202011500535.7. 2020-12-18)
- [66] Zhang Y B, Su Z J, Jiang T, et al. A Method for Simultaneous Preparation of Calcium Aluminate from Secondary Aluminum Dross Disposed in a Sintering Machine: China Patent, 202210527971.6. 2022-05-16
(张元波, 苏子键, 姜涛, 等. 一种烧结机处置二次铝灰同步制备铝酸钙的方法: 中国专利, 202210527971.6. 2022-05-16)
- [67] Zhang Y B, Su Z J, Jiang T, et al. A Method of Simultaneous Preparation of Calcium Aluminate-based Steelmaking Desulfurizer Using Aluminum Dross Sintering to Remove Impurities: China Patent, 201910353081.6. 2020-3-13
(张元波, 苏子键, 姜涛, 等. 一种利用铝灰烧结脱除杂质同步制备铝酸钙系炼钢脱硫剂的方法: 中国专利, 201910353081.6. 2020-3-13)
- [68] Chen X P, Zhao J L. The key technology of aluminum ash denitrification and fluorine fixation to produce zeolite and aluminum hydroxide is expected to accelerate the industrial utilization of aluminum ash [J/OL]. *China Nonferrous Metals News*(2023-04-06)[2023-07-13]. <https://www.cnmn.com.cn/ShowNews1.aspx?id=443725>
(陈喜平, 赵婧琳. 铝灰脱氮固氟生产沸石和氢氧化铝关键技术有望加快铝灰的产业化利用进程[J/OL]. 中国有色金属报 (2023-04-06)[2023-07-13]. <https://www.cnmn.com.cn/ShowNews1.aspx?id=443725>)
- [69] Shen H L, Liu B, Zhang J J, et al. Homogeneous reduction for heavy metals from pickling sludge with aluminum nitride from secondary aluminum dross in aluminosilicate melt 'solution' environment. *J Clean Prod*, 2022, 362: 132358