

二次铝灰中氮化铝的特性及其脱除工艺研究进展

张宇¹, 李勇¹, 李春雷¹, 屈毅², 王毅¹

1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;
2. 中国铝业股份有限公司兰州分公司, 甘肃 兰州 730080

中图分类号: X758 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)02-0144-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.02.020

摘要 二次铝灰中的氮化铝遇水会释放出氨气是导致铝灰成为危险废弃物的主要原因, 因此实现铝灰无害化及资源化对铝资源可持续发展具有重要意义。阐述了铝灰中氮化铝的来源及物理化学性质。重点介绍了氮化铝的两种不同转化行为: 水解行为、氧化行为, 详细介绍了氮化铝水解、氧化过程中产物的变化及影响因素。并依据氮化铝转化行为对比了目前铝灰湿法、火法除氮工艺的特点及不同, 指出未来铝灰除氮工艺的研究方向不仅要着重在工艺方法上, 还应关注到相关检测标准、工艺过程中产物的成分及工艺安全性上。

关键词 二次铝灰; 氮化铝; 无害化; 高温焙烧

据统计, 中国在 2019 年金属铝生产量高达 3 504 万 t^[1], 而每生产 1 t 铝就会产生 110 kg 的铝灰, 这意味着中国年产超过 350 万 t 的铝灰, 加之以往未处理填埋堆存的铝灰, 目前中国积存铝灰已愈千万吨。铝灰是铝加工过程中产生的一种危险固体废弃物^[2], 可分为一次铝灰和二次铝灰 (Secondary aluminum dross, SAD)^[3]。一次铝灰产生于铝加工过程中 (如电解氧化铝), 主要成分为金属铝及其氧化物, 铝含量占总质量的 50% 以上。SAD 通常是指一次铝灰回收金属铝后的残渣, 铝含量占总质量的 5% ~ 20%, 主要成分为氧化铝、氮化铝 (AlN)、尖晶石、其它金属化合物和无机盐^[4], 呈松散的小颗粒或尘粒状。

铝灰中含有 AlN 是《国家危险废物名录》(2016) 将其列为具有毒性、易燃性的有色金属废物的主要原因之一^[5]。AlN 的存在不仅使得铝灰在受潮时释放出具有刺激性气味的氨气, 还可能出现氨氮 (N - NH₃) 团聚现象, 对地下水产生高毒性风险^[6]。由于缺乏低成本、规模化、相对成熟的处理工艺, 就地填埋和堆积仍是当前 SAD 的主要处置方法^[7]。就地填埋和堆积不仅造成 SAD 中铝资源的浪费, 同时还带来了严重的环

境污染问题, 因此, SAD 的无害化、减量化、资源化处理迫在眉睫, 而 AlN 的脱除、转化成为铝灰无害化处理中一个至关重要的问题。鉴于此, 本文介绍了 SAD 中 AlN 的来源、存在形式及其危害, 重点阐述了 AlN 在不同条件下的转化机理及影响因素, 讨论了 SAD 中 AlN 的脱除工艺的特点及优缺点, 指出了今后 SAD 脱氮工艺的研究方向。

1 氮化铝的物理化学特性

AlN 是铝加工或一次铝灰高温回收金属铝过程中铝液与氮气接触后的产物^[8], 在冷却后以不规则的颗粒存在于铝液表面浮渣中, 进而被机械或手动收集存留于铝灰中^[9,10]。铝灰中 AlN 的含量因收集深度和收集速度的不同而存在差异, 但其生成是不可避免的。

AlN 主要以大颗粒块状或针状颗粒单独存在、或与 α -Al₂O₃ 共存于铝灰中^[11]。铝灰中 AlN 含量与铝灰粒径密切相关^[12], 一般而言, 铝灰粒径越小 AlN 含量越高, 但当粒径小于 100 μm 时, 由于高比表面积, AlN 可能被氧化或羟基化形成氧化铝或氢氧化铝, 因此 AlN 主要存在于粒径为 100 ~ 200 μm 的铝灰颗粒中^[12]。

收稿日期: 2021-01-13

基金项目: 甘肃省重点研发计划: 利用铝灰生产冶金级氧化铝产业化工艺开发 (17YF1FA123)

作者简介: 张宇 (1997-), 男, 陕西渭南人, 硕士, 主要从事环境污染物无害化处理研究, E-mail: 1209471987@qq.com。

通信作者: 王毅 (1977-), 男, 甘肃宁县人, 博士, 兰州理工大学教授, 从事功能材料制备、表征及构效关系的研究工作, E-mail: haoyunwangyi1977@163.com。

AlN 的主要晶型为六角纤维状和闪锌矿状,其 XRD 特征峰分别为 35.9°、37.8°、49.8°和 38°、44°、65°。这两种晶型都具有较高的反应活性^[14],既可以与水反应生成氨气(NH₃),还可与酸或碱生成铝盐或氢氧化铝,同时 AlN 在高温焙烧的条件下可以氧化生成 α-Al₂O₃。反应吉布斯自由能随温度的变化如图 1 所示,从图 1 可以看出 Al 与 N₂ 生成 AlN 在常温下就可自发进行,因此 SAD 中 AlN 的生成不可避免。在 303 K~373 K 温度范围内 AlN 与水、酸或碱的反应均能自发进行,高温下 AlN 也可向生成 α-Al₂O₃ 的方向自发进行。

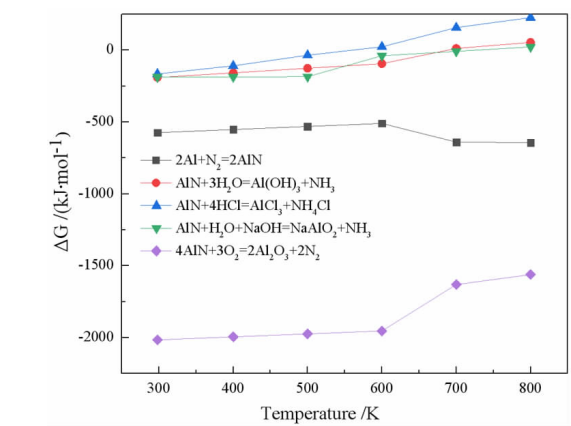


图 1 温度对吉布斯自由能的影响
Fig. 1 Influence of temperature on Gibbs free energy variation

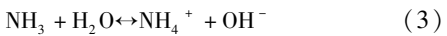
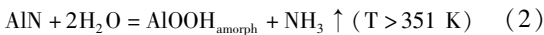
2 氮化铝的水解行为研究

2.1 氮化铝水解机理

SAD 中 α-Al₂O₃ 因稳定的化学性质难以与水反应^[15],而相对于 Al 而言,AlN 因大的比表面积而与水的反应性更高^[16],因此,研究 AlN 水解机理就成为 SAD 无害化处理过程中主要的问题。

在 303~373 K 范围内,如图 1 所示,AlN 水解反应的吉布斯自由能为 -217.54~-194.59 kJ/mol,说明 AlN 水解在标准条件下可自发进行^[17]。AlN 的水解是放热的,同时生成了 NH₄⁺和 OH⁻^[18-20],因此水解环境的温度和 pH 随着时间的推移而增高。此外,AlN 水解动力学模型可用未反应核模型描述^[21],即反应过程中 AlN 的颗粒大小不变,核心不发生反应,但反应的界面不断向核心推进的非催化液固相反应模型。

AlN 的水解产物与温度密切相关,相应水解方程式如(1)~(3)^[22]:



AlN 在温度高于 351 K 时水解倾向于生成无定型的偏铝酸(一水软铝石,AlOOH_{amorph}),在温度低于 351 K 时水解倾向于生成 Al(OH)₃。但 SVEDBERG 等人^[23]发现 AlN 在温度为 85℃水解 1 h 后存在不同比例的 AlOOH_{amorph}和 Al(OH)₃相,这是因为水解产物 AlOOH_{amorph}是不稳定的,在一定条件下经过足够长的时间会转化为稳定的 Al(OH)₃结晶^[24]。因此 AlN 的水解过程可以总结为 3 个互相依赖的阶段:水解初期(又称培育阶段)、AlOOH 的形成和转化阶段(第二阶段)和 Al(OH)₃的形成和生长阶段(第三阶段)^[25]。

在反应初期,AlN 表面会生成一层薄的水合氧化铝层,该产物层会阻碍水解反应的进行,因此 AlN 在水解反应初期存在一个诱导期^[21],诱导期随温度的升高而缩短^[26],随溶液 pH 的降低而增加。

以上研究主要集中于 AlN 粉末和 AlN 陶瓷的水解行为,但 SAD 成分复杂,一个或多个组分的出现使得 SAD 中 AlN 反应活性更高(水解反应平衡常数 K 为 4.88×10⁵⁷)。因此,SAD 中 AlN 的水解过程不同于 AlN 粉末或 AlN 陶瓷,其不存在诱导期^[24],并且水解产物仅存在 Al(OH)₃相,不存在 AlOOH 相。

2.2 影响氮化铝水解的因素

AlN 的水解行为影响因素主要有水解温度、水解时间、溶液 pH 及其它因素。

不同条件下铝渣灰中 AlN 水解后的含量如表 1 所示^[27],从表 1 可以看出,AlN 水解程度与水解温度呈正比关系,随着水解温度的升高,水解速率会加快,水解程度会更高。AlN 水解程度与水解时间也呈正比关系,随着水解时间的延长,水解速率逐渐降低,但水解程度会更高。

表 1 不同条件下铝渣灰中 AlN 水解后的含量 /%
Table 1 The content of AlN in aluminum slag ash after hydrolysis under different conditions

温度	水解时间/h						
	0.5	4	8	12	16	20	24
室温	67.02	66.06	64.77	63.43	62.04	60.56	59.26
60 ℃	66.78	63.71	59.45	58.45	53.90	49.40	44.81
80 ℃	66.44	63.38	59.36	51.32	43.03	35.28	26.85
100 ℃	64.62	45.43	30.06	15.46	8.38	0.67	0.00
煮沸	65.82	51.41	33.17	15.61	0.00		

水解影响因素的主次关系依次为水解时间、水解温度^[28],因此水解时间越长、水解温度越高,AlN 水解程度越大。

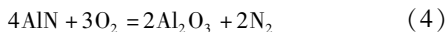
AlN 水解程度还受到溶液 pH 的影响,碱性环境中的 OH^- 会加强水解产物粒子的凝胶作用,进而促进 AlN 水解^[29,30];酸性环境中 AlN 表面会有一层铝盐的覆盖,阻止了水与 AlN 的接触,进而水解受到抑制^[31,32],反应放热温度显著降低,但这一过程中占主导地位的控制机理尚不清楚。

其它因素如粒度、搅拌速度、液固比等对 AlN 水解程度有一定影响,粒度越小、搅拌速度越快、液固比越小的反应条件对 AlN 水解有一定程度的促进作用。

3 氮化铝的氧化行为研究

3.1 氮化铝氧化机理

AlN 作为一种非氧化物,在 600 ~ 1 300 °C 有氧的情况下对氧的亲和力极强^[33,34],部分氧会固溶入 AlN 点阵中,从而形成铝空位,能向着生成 Al_2O_3 的方向进行^[35],进而发生氧化转变为 Al_2O_3 。符合下列反应式(4):



在空气中 AlN 的氧化过程包括先转变为富氧态的 AlN,然后再转变为非晶态的 Al_2O_3 ,再氧化成 $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$,然后进一步晶型转变生成最终产物 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ^[36],动力学研究表明 AlN 的氧化反应具有较小的活化能和较大的指前因子,因此具有较大的反应速率,氧化温度越高,时间越短。在氧化初期存在一个短时间的反应控制环节,而后扩散控制成为主要控制环节,因此 AlN 氧化过程受反应机制和扩散机制交替控制^[37]。

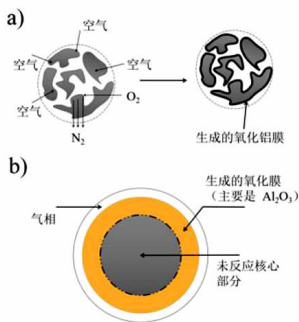


图2 (a) AlN 氧化反应机理图;(b) AlN 氧化反应模型图
Fig. 2 a. The oxidation mechanism diagram of AlN; b. Model diagram of oxidation reaction of AlN

AlN 的氧化机理^[38]如图 2a 所示,包括:(1) O_2 分子向 AlN 颗粒表面的过渡层扩散;(2) O_2 在 AlN 颗粒表面的活性位点的吸附;(3) O_2 和 AlN 颗粒在表面相互作用;(4) 生成的 N_2 从固体表面脱附,生成的 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 覆盖在固体表面;(5) 生成的 N_2 向大气中扩散。

对于 AlN 氧化模型如图 2b 所示,其动力学模型也可视为产物层控制未反应核模型,反应过程中 AlN 的颗粒大小不变,核心不发生反应,但反应的界面不断向核心推进,直至 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 膜完全覆盖在表面,反应界面无法向内部推进时反应终止。

3.2 影响氮化铝氧化的因素

一般认为,影响 AlN 氧化的因素主要有三个:氧化温度、氧化时间、气氛组成。

随着氧化温度的升高,AlN 氧化速率加快,AlN 表面由 AlN 和 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 共存^[39]向 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 方向转变,温度越高,AlN 氧化程度越大。

AlN 氧化与氧化时间符合抛物线规律,随着氧化时间的推移,AlN 氧化速率先增大后减弱,最终氧化停止,氧化时间的延长有一定程度的抑制效果^[40]。这也说明 AlN 氧化主要受扩散机制影响,生成的氧化层一定程度上阻碍了氧化进行。

在氧气浓度较低的情况下, O_2 的氧化能力有限,AlN 没有完全氧化^[41],仅在表面形成了氧化薄膜,这层氧化薄膜会阻碍 AlN 的进一步氧化。

综上所述氧化温度越高,反应氧气浓度越大均有利于 AlN 的氧化。氧化时间与 AlN 的氧化程度呈现抛物线关系,为使 AlN 氧化达到最大程度,选择适宜的氧化时间尤为重要。

4 二次铝灰的除氮工艺

依据 AlN 的转化行为可将 SAD 的除氮工艺分为湿法和火法,湿法通过将 SAD 与过量的溶剂混合,其中的 AlN 与溶剂反应达到二次铝灰除氮的目的,火法则利用 AlN 在高温下氧化转变为化学性质稳定的 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$,达到降低二次铝灰反应性的目的。

4.1 湿法除氮工艺

湿法除氮工艺中使用最广泛的溶剂是工业用水,其特点是利用 AlN 与水反应后产生的氨气在水中溶解度大的特点实现了 SAD 的除氮。Bergelius Umwelt—Service AG(B. U. S) 公司^[42]将预处理过的 SAD 在 80 °C 水中处理 2 ~ 3 h,过程中产生的气体主要为氢气、氨气、甲烷等,其中氨气溶解在水中,该工艺已建立商业化的处理厂。倪红军等人^[43]在温度为 30 ~ 100 °C 的水中加入 SAD 粉末和反应剂并进行搅拌、过滤、烘干,最终得到除氮后的残渣。反应后的铝灰渣中的氮元素形成铵盐,并且在整个处理过程中没有氨气的溢出,有效避免了氨气对环境的污染以及对人的伤害。

水作为溶剂虽然有工艺简单、经济性高的优势,但该中性环境中 AlN 水解程度不高,只有高 pH 值才能

使 AlN 有效水解,因此,碱性溶剂能大大提高 SAD 除氮效果。陈湘清等人^[44]将铝灰与石灰混合水洗催化脱氮,在石灰投料比为 10%、温度为 80 ℃ 条件下反应 20 h 后残渣中 AlN 含量降至 3%,脱氮过程中释放的气体机械收集后其中氨气体积浓度为 12%。付明波等人^[45]将铝灰按一定比例与水混合形成料浆,过滤后滤渣和碱液混合,保温搅拌水解,最终残渣中 AlN 含量为 0.52%。

酸性溶剂可以除氮,还可以回收 AlN 中的 Al,实现 SAD 的 Al 资源的回收利用。Li 等人^[46]使用二氧化碳的饱和水溶液进行处理,以吸收生成的氨,弱酸性的 H_2CO_3 溶液有助于氨的吸收转化。二氧化碳通气速率为 40 mL/min,溶液可达到饱和。在矿浆比为 1:20、温度为 291 K 条件下反应 3 h,AlN 转化为 NH_4HCO_3 ,从溶液中逸出的氨量迅速减少,达到了氨吸收的目的。Amer 等人^[47]在温度为 373 K、浆比 0.1 的条件下反应 5 h,稀硫酸一次浸出除去杂质后,浓硫酸加压浸出将 AlN 制得硫酸铝和硫酸铵,通过该工艺可以回收 88.5% 左右的铝和氮作为铵铝矾。

湿法虽然是 SAD 除氮工艺中最常用的处理方法,处理过程中能避免氨气的释放,但不能避免氢气、甲烷等气体的释放,若这些易燃易爆气体聚集在厂房周围,则会给生产带来严重的安全隐患。因此,为实现除氮工艺过程中无易燃易爆气体的产生,研究者将目光转向火法除氮工艺。

4.2 火法除氮工艺

近年来,火法处理工艺因在焙烧过程中既能将 AlN 转化为 Al_2O_3 及 N_2 ,又能将碳化铝转化为 Al_2O_3 及 CO_2 、金属铝转化为 Al_2O_3 ,降低 SAD 的反应性,又可生产其它高附加值产品,实现 SAD 的资源化而受到青睐。火法通过添加不同的焙烧剂制备不同产品,例如添加碳酸钠等碱性物质制备偏铝酸钠^[48],进而制备净水剂或建筑基材,还可添加特定比例的氧化钙、氧化镁制备钙铝黄长石/镁铝尖晶石复相材料^[49]。

田林等人^[50]将 SAD 与碳酸钠质量比 1:1.4、焙烧温度 1 000 ℃、焙烧时间 2 h 条件下浸出制得冶金级 Al_2O_3 ,浸出渣为一般固体废弃物。Tripathy 等人^[51]对碳酸钠焙烧铝灰后碱浸回收铝的试验基础上进行改进,碱浸过程中加入 2% 的 NaOH 可以回收 90% 的铝。该工艺降低了所需温度和碱量,实现 SAD 的低能耗、低成本的无害化工艺。

火法在处理过程中存在着焙烧物在炉中烧结成硬块、尾气成分不明及尘粒扩散等问题,同时能耗极大,因此目前针对火法工艺研究较少。湿法、火法工艺虽都能有效实现 SAD 的除氮,但均存在不足之处,这必

须得到足够的重视。火法-湿法联用是未来处理 SAD 的有效途径,SAD 经过火法处理安全地降低其反应性,再经过湿法浸出回收其中有价金属,实现了 SAD 的资源化。

5 结语

氮化铝带来的环境污染使得二次铝灰成为危险废弃物,针对二次铝灰的无害化处理就必须解决氮化铝的转化问题。

(1)氮化铝的转化可分为水解反应和氧化反应,二次铝灰中的氮化铝的水解过程不存在诱导期,水解产物仅为氢氧化铝,水解过程受影响的主次因素为水解时间、水解温度,因此选择最佳的水解时间以及水解温度尤为重要。

(2)氮化铝的氧化行为可用未反应核模型描述,该过程受反应机制和扩散机制交替控制,氧化过程受焙烧时间的影响呈抛物线趋势,因此选择适宜的焙烧时间是实现氮化铝完全转化的重要因素。

(3)湿法与火法除氮工艺都可实现铝灰的有效脱氮,但目前工艺还存在缺乏铝灰中氮化铝等相关检测标准、尾气成分及含量不明确、工艺尚不成熟等问题。这些问题在工艺中不可忽视,因此未来研究者应着重关注这些问题,对改善铝灰无害处理的操作环境、提高处理过程的安全性、实现工艺的规模化具有重要意义。

参考文献:

- [1] 贾成厂. 金属:地壳与人体中的金属[J]. 金属世界,2018(2):22-26.
- [2] SARKER R S, ALAM Z, QADIR R, et al. Extraction and characterization of alumina nanopowders from aluminum dross by acid dissolution process[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2015, 22(4): 429-436.
- [3] ABDULKADIR A, AJAYI A, HASSAN M I. Evaluating the chemical composition and the molar heat capacities of a white aluminum dross[J]. Energy Procedia, 2015, 75: 2099-2105.
- [4] DAS BR, DASH B, TRIPATHY BC, et al. Acid dissolution of alumina from waste aluminium dross[J]. Hydrometallurgy, 2008, 92(1): 48-53.
- [5] 佚名. 国家危险废物名录[J]. 中华人民共和国国务院公报,2016(26):39-40.
- [6] MIRIAN CHIEKOSHINZATO, RAPHAEL HYPOLITO. Effect of disposal of aluminum recycling waste in soil and water bodies[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(7): 628-638.
- [7] MAHINROOSTA M, ALLAHVERDI ALI. Enhanced alumina recovery from secondary aluminum dross for high purity nanostructured γ -alumina powder production:Kinetic study[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 212: 278-291.
- [8] BEHESHTI R, MOOSBERG - BUSTNES J, AKHTAR S, et al. Black dross:processing salt removal from black dross by thermal treatment[J]. JOM, 2014, 66(11): 2243-2252.

- [9] MESHRAM A, SINGH K K. Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review [J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2018, 130: 95 – 108.
- [10] MOSSFA MAHINROOSTAA, ALI ALLAHVERDI. Hazardous aluminum dross characterization and recycling strategies: A critical review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 223: 452 – 468.
- [11] 刘桂华, 黄文强, 熊德芬, 等. 铝灰中活性物相的反应行为 [J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(11): 2341 – 2350.
- [12] 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.
- [13] HIRAKI T, NAGASAKA T. An easier upgrading process of aluminum dross residue by screening technique [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2015, 17(3): 566 – 573.
- [14] GIL A, ARRIETA E, VICENTE M A, KORILI S A. Application of industrial wastes from chemically treated aluminum saline slags as adsorbents [J]. *ACS omega*, 2018, 3(12): 18275 – 18284.
- [15] LI Q, YANG Q, ZHANG G F, et al. Investigations on the hydrolysis behavior of AlN in the leaching process of secondary aluminum dross [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 182: 121 – 127.
- [16] Han Lv, Hongliang Zhao, Zhengping Zuo, et al. A thermodynamic and kinetic study of catalyzed hydrolysis of aluminum nitride in secondary aluminum dross. 2020, 9(5): 9735 – 9745.
- [17] 张勇, 郭朝晖, 王硕, 等. 响应曲面法对铝灰中 AlN 的水解行为 [J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(4): 919 – 927.
- [18] W M MOBLEY. Processing and characterization of aluminum nitride suspensions [D]. *Colloidal Properties*, 1996.
- [19] A KOCJAN, A DAKSKOBLER, T KOSMAC. Evolution of aluminum hydroxides in diluted aqueous aluminum nitride powder suspensions [J]. *Cryst Growth Des*, 2012, 12: 1299 – 1307.
- [20] A KOCJAN, A DAKSKOBLER, T KOSMAC. The influence of temperature and time on the AlN powder hydrolysis reaction products [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 28(5): 1003 – 1008.
- [21] P LI, M GUO, M ZHANG, et al. Leaching process investigation of secondary aluminium dross: investigation of AlN hydrolysis behaviour in NaCl solution [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2012, 121(3): 140 – 146.
- [22] FUKUMOTO S, HOOKABE T H. Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(11): 2743 – 2748.
- [23] SVEDBERG L M, ARNDT K C, CIMA M J. Corrosion of aluminum nitride (AlN) in aqueous cleaning solutions [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83: 41? 46.
- [24] 姜澜, 邱明放, 丁友东, 等. 铝灰中 AlN 的水解行为 [J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(12): 3555 – 3561.
- [25] A KOCJAN, A DAKSKOBLER, K KRNEL, et al. The course of the hydrolysis and the reaction kinetics of AlN powder in diluted aqueous suspensions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(5): 815 – 823.
- [26] KRNEL K, KOSMAC T. Reactivity of AlN powder in an aqueous environment [J]. *Key Engineering Materials*, 2004, 264/268(1): 29 – 32.
- [27] 周长祥, 王卿, 张文娟, 等. 铝渣灰中氮氨的回收 [J]. *矿产保护与利用*, 2012(3): 38 – 41.
- [28] 吕帅帅, 倪威, 倪红军, 等. 基于正交试验及非线性回归分析的铝灰渣水解研究 [J]. *有色金属工程*, 2019, 9(10): 52 – 56.
- [29] HSIEN K, UENG T H, CHEN C. A study of stabilization and recycling for aluminum dross [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 2212: 2237 – 2240.
- [30] M YOLDI, E G FUENTES – ORDONEZ, S A KORILI, A GIL. Efficient recovery of aluminum from saline slag wastes [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 140: 105884.
- [31] ZHANG YONGHENG, BINNER J. Hydrolysis process of a surface treated aluminum nitride powder – A FTIR study [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21(10): 803 – 805.
- [32] HUANG X L, TOLAYMAT T. Does phosphate restrain reactivity of salt cake from secondary aluminum production [C]// *Proceedings of 2014 3rd International Conference on Informatics, Environment, Energy and Applications*, 2014 – 06, Shanghai, China: IACSIT Press, Singapore, 2014: 177 – 182.
- [33] 牛锈, 王孙昊, 李保平, 等. AlN 陶瓷低温烧结制备与性能研究 [J]. *中国陶瓷工业*, 2010, 17(2): 1 – 4.
- [34] 牛锈, 胡尊彬, 李保平, 等. AlN 陶瓷制备过程中氧化行为研究 [J]. *山东陶瓷*, 2010, 33(6): 11 – 13.
- [35] 邴纯. 铝灰在焙烧中的变化及铝灰返电解槽的试验研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
- [36] 李亚伟, 李楠, 张文辉. 氮化铝抗水化性能及其在浇注料中的应用 [J]. *耐火材料*, 2000(5): 256 – 258, 261.
- [37] 王榕林, 孙加林, 卜景龙, 等. AlN 微粉非等温氧化动力学研究 [J]. *材料工程*, 2011(4): 29 – 32, 37.
- [38] 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.
- [39] 陈欣, 杨洁, 黄刚, 等. 氮化铝陶瓷的氧化机理研究 [J]. *真空电子技术*, 2020(1): 27 – 31.
- [40] 文于华, 张梅, 金佳鸿, 等. 氮化铝表面热氧化的分子动力学研究 [J]. *科技创新导报*, 2018, 15(5): 82 – 84.
- [41] 姚义俊, 刘斌, 苏静, 等. AlN 粉末在氮氧混合气氛下抗水解性能的研究 [J]. *南京信息工程大学学报(自然科学版)*, 2014, 6(1): 69 – 73.
- [42] BECKMANN M. Recovery of aluminum and salt slag in Nordrhein – Westphalen [J]. *Aluminum*, 1991, 67(6): 586 – 589.
- [43] 倪红军, 唐伟佳, 汪兴兴, 等. 铝灰渣除氮方法: CN108671462A [P]. 2018 – 10 – 19.
- [44] 陈湘清, 陈小松, 唐剑, 等. 一种铝灰脱氮方法: CN109746249A [P]. 2019 – 05 – 14.
- [45] 付明波, 郭强, 李永利, 等. 一种强化铝灰脱盐脱氮的方法: CN110314923A [P]. 2019 – 10 – 11.
- [46] 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 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2012, 43(5): 1220 – 1230.
- [47] AMER A M. Aluminum extraction from Aluminum industrial wastes [J]. *JOM*, 2010, 62(5): 60 – 63.
- [48] 张宇燕. 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.
- [49] 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 [J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(2): 334 – 339.
- [50] 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 [J]. *轻金属*, 2019(6): 25 – 29.
- [51] A K TRIPATHY, S MAHALIK, C K SARANGI. A pyro – hydrometallurgical process for the recovery of alumina from waste aluminium dross [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 137: 181 – 186.

Characteristics and Removal Process of Aluminum Nitride in Secondary Aluminum Dross: A Review

ZHANG Yu¹, LI Yong¹, LI Chunlei¹, QU Yi², WANG Yi¹

1. School of Petroleum and Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China;
2. Lanzhou branch of aluminum corporation of China LTD, Lanzhou 730050, Gansu, China

Abstract: The aluminum nitride in the secondary aluminum dross will release ammonia gas when it is contact with water, which is the main reason that the aluminum dross becomes a hazardous waste, therefore, the realization of the harmless-ness and resourcezation of aluminum dross is of great significance to the sustainable development of aluminum resources. The source and physical and chemical properties of aluminum nitride in aluminum ash are described. The focus is on two different transformation behaviors of aluminum nitride: hydrolysis behavior and oxidation behavior. The composition of the product and influencing factors during the hydrolysis and oxidation of aluminum nitride are introduced in detail. According to the transformation behavior of aluminum nitride, the characteristics and differences of the current aluminum dross hydro-metallurgy and pyrometallurgy nitrogen removal process are introduced, and the research direction of the future aluminum dross nitrogen removal process should not only focus on the process method, but also pay attention to the relevant testing standards,the composition of the product in the process and the safety of the process.

Key words: secondary aluminum dross; aluminum nitride; harmless; high – temperature roasting

引用格式:张宇,李勇,李春雷,屈毅,王毅. 二次铝灰中氮化铝的特性及其脱除工艺研究进展[J]. 矿产保护与利用,2021,41(2):144 – 149.

Zhang Y, Li Y, Li CL, Qu Y, and Wang Y. Characteristics and removal process of aluminum nitride in secondary aluminum dross: a review[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(2): 144 – 149.