

二次铝灰中氮化铝的脱除与铝资源回收

丘能, 林宏飞, 陆立海, 杨崎峰, 周郁文

(广西博世科环保科技股份有限公司, 广西 南宁 530006)

摘要: 二次铝灰中的氮化铝遇水会释放出氨气, 因此氮化铝对环境产生严重安全威胁, 而脱氮是实现二次铝灰无害化与资源化的重要途径。本文探索了二次铝灰脱氮工艺, 研究了反应温度、反应时间、液固比对二次铝灰脱氮率的影响, 并考查了铝的资源化回收效果。结果表明: 在反应温度 80~95 ℃, 反应时间 3~5 h, 液固比 (4~12):1 的条件下, 二次铝灰可达到较好脱氮效果, 较大脱氮率为 97.5%。从工艺成本、处理效率等角度综合考虑, 推荐的脱氮条件为: 反应温度 80 ℃、反应时间 3 h、液固比为 6:1, 此时铝损失率从 5% 下降至 0.29%。本脱氮工艺成本低, 脱氮效率高, 且可以进一步减少铝资源的损失, 提高铝资源的再利用率。

关键词: 二次铝灰; 脱氮; 损失率; 铝回收

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.006

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 02-0037-06

引用格式: 丘能, 林宏飞, 陆立海, 等. 二次铝灰中氮化铝的脱除与铝资源回收[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(2): 37-42.

QIU Neng, LIN Hongfei, LU Lihai, et al. Removal of aluminum nitride from secondary aluminum ash and its aluminum recovery[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 37-42.

将原生铝生产铝过程中所产生的铝渣定义为一次铝灰。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 (Secondary aluminum dross, SAD), 其金属铝含量 10%~20%。每吨电解铝产生二次铝灰 5~10 kg^[1], 据估算 2017 年全国 SAD 产生量约 16 万~32 万 t^[2]; SAD 中铝含量较高, 为了提高铝资源综合利用水平和经济效益, 从 SAD 中回收铝, 降低铝资源损失具有重要的意义。

SAD 中含有 Al_2O_3 、 AlN 、 $AlCl_3$ 、 Al 、 SiO_2 、 CaF_2 、 $NaCl$ 等物质, 可能还有 $NaAlO_2$ 等其他成分^[3], 因此, SAD 遇水或在潮湿的空气中极易反应生成有毒、有害、易爆、恶臭气体, 比如氨气、甲烷、氢气等成分^[4]。根据相关文献, SAD 中氮化铝遇水产生有毒氨气, 最大释放量为 61.88 mL/g^[5], 远超《危险废物鉴别标准反应性鉴别》(GB 5085.5—2007) 标准^[6]: 与水混合能产生足以危害人体健康或环境的有毒气体、蒸气或烟雾。由于

SAD 的反应性超标, 被列入《国家危险废物名录》中, 属于危险废物。因此, 需要针对 SAD 中的氮化铝进行脱氮研究, 解决 SAD 的反应性超标问题。

SAD 中氮的含量在 3.2%~13.2% 之间, 不同铝工业产废企业, 二次铝灰氮含量有差异。SAD 中氮主要以 AlN 的形式存在, 微细的 AlN 颗粒表面疏松、比表面积大, 且基本均匀分布在孔隙率较高的铝灰渣混合相中^[7], 目前 SAD 中脱氮方法主要包括湿法、火法和超声波工艺, 贺永东等^[7]、姜澜等^[8]应用湿法工艺研究了利用二次铝灰的脱氮方法, 其中贺永东^[7]的研究结果表明, 在去离子水中, 氮化铝的水解脱氮效果不佳, 仅有 39.6%, 而采用氢氧化钠或碳酸钠溶液作为浸出剂, 可以将脱氮率提升至 95% 以上, 但该法药剂成本高, 而且产生大量的废碱液增加了后续的废水处理成本。姜澜等^[8]研究表明, 铝灰渣中 AlN 水解过程中 pH 值随温度和时间的增加而变大, 但需要在

收稿日期: 2022-05-08

作者简介: 丘能 (1983-), 男, 本科, 工程师, 主要研究方向为固废资源化处理。

通信作者: 林宏飞 (1973-), 男, 博士, 正高级高工, 主要从事固废资源化综合处理。

100 ℃ 条件下水解 24 h，铝灰渣中 AlN 的水解才比较彻底，水解时间过长，水解温度过高，能耗成本相对较高，且未对 SAD 中铝的损失及回收进行考查研究；有相关文献研究，采用在酸法脱氮，但酸法处理铝灰生产净水剂的过程中，氮化铝的水解缓慢而且影响酸浓度、产品中容易混入铵根离子，影响产品的整体质量^[9]。在火法工艺中，李松元等^[10]通过钙化焙烧法实现脱氮率 85.25%，脱氮率不高，而且氮化铝受热生成氨气，腐蚀设备、造成操作环境的恶化。而超声波工艺虽然对 SAD 中脱氮具有一定效果，但尚未见有工程应用案例^[11]。

本文中采用加热方法对 SAD 中氮化铝进行高效水解无害化处理，成本低，操作简单，脱氮效率高，而且可以实现铝资源的回收利用，提高经济效益，为解决 SAD 危险废物脱氮处置难题提供了良好的技术支持和理论指导。

1 实 验

1.1 实验原料、试剂与设备

二次铝灰（SAD）：取自广西某铝电解厂二次铝灰渣，主要成分见表 1。

表 1 二次铝灰化学组成/%

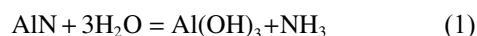
Al	Mg	Na	SiO ₂	Ca	Fe	K	N	Cl	F
14.16	1.87	2.32	1.96	0.15	0.124	1.92	3.90	3.10	0.38

主要试剂：NaOH、盐酸皆为分析纯；甲基红（质量浓度 0.1%）、次甲基蓝（质量浓度 0.2%）皆为指示剂；硼酸，化学纯；盐酸（6 mol/L）。

实验主要设备：PHS-3C 型 pH 酸度计，E-201F 型 pH 复合电极，GZ-120 型悬臂式电动搅拌机，DF-1015 型集热式恒温加热磁力搅拌器，SHZ-D(III) 水循环式真空泵，PHSJ-4F 型 pH 计，BSA12AS 型电子天平，DNG-9246A 型电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 实验原理

AlN 因大的比表面积而与水的反应性更高，在 303 ~ 373 K 范围内，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^[12]，相应水解方程式如（1）~（5）。



1.3 实验方法

以粒径为 0.075 mm 的二次铝灰渣（SAD）为原料，称取 10 g 二次铝灰渣（初始氮含量 3.90%），加入去离子水，分别在 20~95 ℃、液固比为 4~12 条件下，经过 1~5 h 水解脱氮反应后，用 SHZ-D(III) 水循环式真空泵抽滤进行固液分离，得到的滤液和滤渣，滤液检测铝元素，滤渣干燥后称重，检测铝元素、氮元素含量，并计算二次铝灰渣干渣渣率、脱氮率、铝损失率。

（1）干渣渣率计算

样品在水溶液中脱氮反应结束后，过滤，105 ℃ 下干燥 12 h，称重，记录 SAD 脱氮后滤渣的重量，并计算干渣渣率，其计算公式如下式：

$$C1 = (M_1 - M_0) \div M \times 100\%$$

式中，C1 为二次铝灰脱氮后滤渣干渣率，%； M_0 为皿重，g； M_1 为二次铝灰脱氮后滤渣干重，g； M 为二次铝灰原样干重，g。

（2）二次铝灰渣脱氮率计算

碱溶法测定铝灰中氮元素的分析方法，具体操作参考文献^[13]，分别对 SAD 和脱氮后滤渣进行氮元素的检测，脱氮率计算公式如下式：

$$C = (1 - (W_1 \times C_1) \div W_2) \times 100\%$$

式中，C 为二次铝灰水解脱氮率，%； W_1 为二次铝灰渣脱氮后滤渣氮的质量分数，%； W_2 为二次铝灰渣中氮的质量分数，%； C_1 为二次铝灰脱氮后滤渣干渣率，%。

（3）铝的损失率计算

SAD 中铝的测定方法，采用一种 EDTA 滴定测定铝灰中铝含量的分析方法^[14]，分别对 SAD 和脱氮后滤渣进行铝元素的检测，铝的损失率计算公式如下式：

$$P = (1 - (N_1 \times C_1) \div N_2) \times 100\%$$

式中，P 为二次铝灰水解后铝损失率，%； N_1 为二次铝灰渣脱氮后滤渣 Al 质量分数，%； N_2 为二次铝灰渣中 Al 质量分数，%； C_1 为二次铝灰脱氮后滤渣干渣率，%。

2 实验结果与讨论

2.1 反应温度对脱氮的影响

在保持反应时间 3 h、液固比 6 不变的条件下，研究了不同反应温度对二次铝灰脱氮的影响，干渣渣率、脱氮率等随不同反应温度变化的曲线见图 1、2。

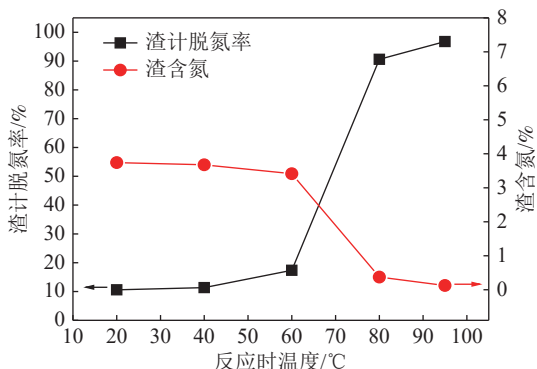


图 1 反应温度对脱氮率的影响

Fig.1 Effects of reaction temperature on denitrification of secondary Al ash

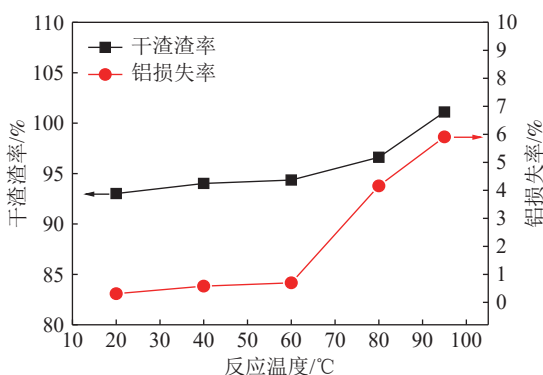


图 2 反应温度对渣率及铝的损失率影响

Fig.2 Effects of reaction temperature on slag rate and loss rate of aluminum

由图 1 看出：二次铝灰的水解曲线在低温下（60℃）渣残留氮含量及脱氮率的变化幅度不大，当反应温度超过 60℃ 时，脱氮率快速上升，渣含氮快速下降。可见在低温下 AIN 的水解速度比较缓慢，随着水解温度的升高，水解速度显著升高。因此，可以认为 AIN 的水解过程主要分为 2 个阶段：水解初期阶段（又称培育阶段）、Al(OH)₃ 的形成和生长阶段（第二阶段）^[15]。在水解初期，反应温度相对较低条件下，AIN 水解过程中，形成 Al(OH)₃ 类胶体物质，这些胶体物质表面会生成一层薄的致密包裹层，堵塞二次铝灰颗粒多孔结构，阻碍氮化铝水解反应的进行^[16]，

因此 AIN 在水解反应初期反应速度缓慢，随温度进一步升高，Al(OH)₃ 类胶体物质在高温条件下会转化为稳定的 Al(OH)₃ 结晶^[11]，分散在水溶液中，从二次铝灰的内部孔道迅速迁移到表面，氮化铝与水的传质过程通道重新打开，而高温条件可加速氮化铝与水传质过程，因此，当反应温度 >60℃ 条件下，二次铝灰的脱氮率快速上升。

图 2 结果表明，氮化铝的在低温条件下（<60℃）水解作用不明显，干渣的渣率变化不大，曲线平直；当进一步升高水解反应温度（>60℃），水解作用加速，氮化铝的水解进入加速期，生成氢氧化铝晶体的速率加快，铝的损失率增加（95℃ 下铝的损失率达 5.93%），沉淀在水解反应后的滤渣中导致滤渣质量增加，渣率增大。当反应温度低于 95℃ 时，渣率小于 100%，反应温度高于 95℃ 时，渣率大于 100%，这是因为二次铝灰含有 2%~10% 的可溶性盐物质，如 KCl、NaCl 等），二次铝灰投入水溶液时，铝灰中的可溶性盐物质溶解于水中，导致二次铝灰失重较大（20℃ 下干渣渣率为 93.02%），当反应温度升高，干渣渣率升高，是因为 AIN（原子量 41）水解生成 Al(OH)₃（原子量 78）结晶沉淀的速率加快，干渣渣率增加。综合考虑脱氮率和铝损失率的情况，最终确定反应温度为 80℃。

2.2 反应时间对脱氮影响

在保持反应温度 80℃、液固比 6 不变的条件下，研究不同反应时间对二次铝灰脱氮的影响，干渣渣率、脱氮率等随不同反应时间变化的曲线见图 3、4。

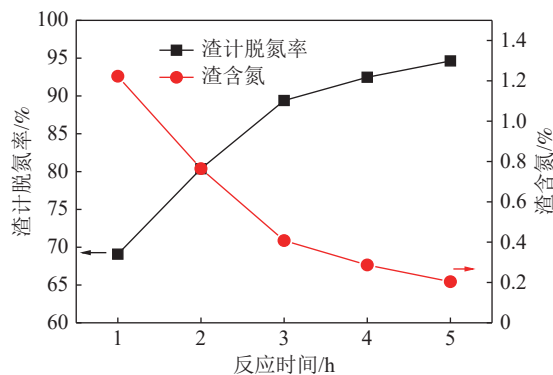


图 3 反应时间对脱氮率的影响

Fig.3 Effects of reaction time on denitrification of secondary Al ash

图 3、4 结果表明，AIN 水解速率与反应时间呈正比关系，随着水解时间的延长，曲线斜率变

小, 水解速率逐渐降低, 但水解更充分。当反应时间 3 h, 二次铝灰脱氮率 89.39%, 渣率 101.45%, 铝的损失率为 4.77%。综合考虑反应时间能耗与脱氮率, 确定反应时间为 3 h。

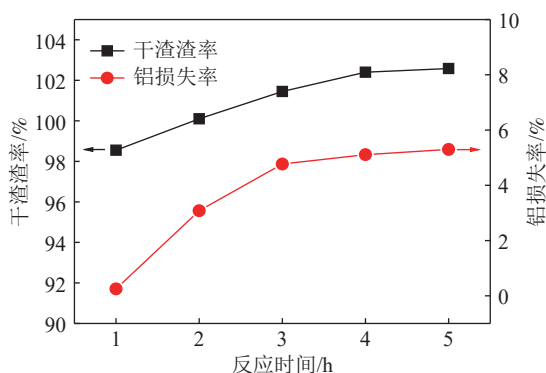


图 4 反应时间对渣率及铝的损失率影响

Fig.4 Effects of reaction time on slag rate and loss rate of aluminum

2.3 液固比对脱氮影响

在保持反应温度 80 ℃、反应时间 3 h、不变的条件下, 研究了不同液固比对二次铝灰脱氮的影响, 干渣渣率和脱氮率随不同反应温度变化的曲线见图 5、6。

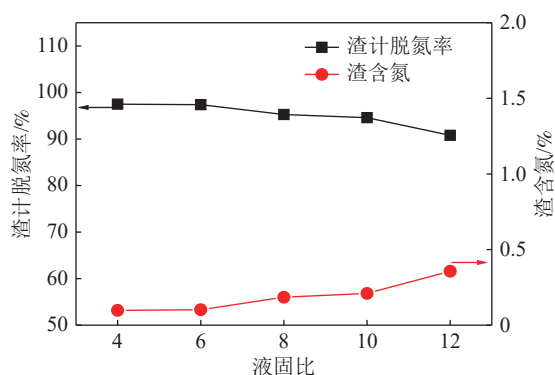


图 5 液固比对脱氮率的影响

Fig.5 Effects of liquid-solid ratio on denitrification of secondary Al ash

图 5 结果表明, 液固比越大, 二次铝灰脱氮率有缓慢下降趋势, 但脱氮率均维持在 90% 以上。可以认为在二次铝灰脱氮的反应体系中, 存在两种相互影响的化学平衡反应, 一是氮化铝的水解反应, 生成氢氧化铝结晶沉淀和氨气, 溶液 pH 值上升至 9.5 以上, 反应体系形成碱性环境; 二是碱性环境中的 OH^- 与 AlN 反应形成偏铝酸根, 二次铝灰脱氮后液中存在的偏铝酸根也是引起铝损失的主要原因, 因此当水解 pH 值越高, 越有利于促进 OH^- 与 AlN 反应。当液固比越小,

AlN 的浓度相对越高, 此时 AlN 水解生成的 NH_3 溶解在水中, 水解 pH 值越高, 有利于促进 OH^- 与 AlN 反应, 脱氮率越高; 但由于 NH_3 在水溶液中到达一定浓度后会溢出, 水解 pH 不会继续升高, OH^- 与 AlN 的作用效果有限, 并随反应进行趋于减弱, 最终脱氮率趋于平稳。

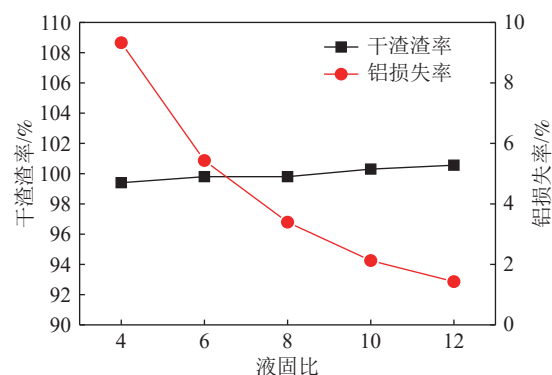


图 6 液固比对渣率及铝的损失率影响

Fig.6 Effects of liquid-solid ratio on slag rate and loss rate of aluminum

从图 6、表 2 可知, 液固比越小, 水解液 pH 值越高, 而渣率变化很小, 但是铝的损失率变化较大, 当液固比从 12 下降至 4 时, pH 值从 9.13 升高至 10.11, 铝的损失率从 1.43% 上升至 9.33%; 说明液固比下降时, 主要是 OH^- 与 AlN 反应形成偏铝酸根, 导致脱氮率上升的同时, 铝损失快速上升, 而偏铝酸根溶于水, 因此渣率变化不大。

表 2 不同液固反应终点 pH 值

Table 2 End point pH value of reaction with different liquid-solid ratio

液固比	4	6	8	10	12
pH 值	10.11	10.02	9.74	9.32	9.13

考虑到液固比过低容易引起输送设备的堵塞, 对连续生产系统造成影响 (液固比 ≥ 6 可有效降低二次铝灰料浆对输送设备和管道的影响), 液固比取 6 为宜。

2.4 铝的回收

从图 1~6 可以看出, 在反应时间 3 h, 反应温度 80 ℃, 液固比为 6, 铝的损失均在 5% 以上, 为进一步减低铝的损失, 本实验设计铝的回收实验: 在二次铝灰脱氮后液中 (取 60 mL), 加入盐酸 (1+1) 调节 pH 值至中性 ($\text{pH}=7.02$), 偏铝酸形成氢氧化铝沉淀, 离心洗涤后, 干燥, 得到氢氧化铝粉产品。三次综合条件实验数据显

示,回收前铝液中铝的平均浓度为 590.90 mg/L,回收后铝的平均浓度为 76.04 mg/L,这表明脱氮后铝液中铝的浓度大幅下降,铝以氢氧化铝的形式沉淀出来,铝损失率从 5% 左右下降至 0.29%。

由表 3 可知,二次铝灰脱氮后液通过调节 pH 值的方式可以提高铝资源的回收率。该工艺方法简单可行,可综合回收利用危险废弃物—二次铝灰,具有一定的经济效益。

表 3 脱氮后液铝回收实验
Table 3 Test of recovering aluminum from liquid after denitrification

铝回收实验	平行1	平行2	平行3
回收前铝浓度/(mg/L)	591.46	590.73	590.51
回收后铝浓度/(mg/L)	76.08	75.43	76.62

3 结 论

(1) 用去离子水加热方式对二次铝灰进行水解脱氮,可以有效脱除二次铝灰中的氯化铝。

(2) 考虑成本问题,工艺选用在反应温度 80 ℃、反应时间 3 h,液固比 6 条件下,二次铝灰可达到较好脱氮效果,较大脱氮率为 97.5%,并可避免物料在输送过程中堵塞。

(3) 本脱氮工艺无需添加强酸强碱,药剂成本低,脱氮效率高,而且可以更好降低铝的损失,通过回收铝后,铝的损失从 5% 左右下降至 0.29%,在实现二次铝灰有效脱氮的同时,可最大化的回收铝资源,进一步提升资源化利用水平,提高经济效益。

参考文献:

[1] 郑磊. 铝灰高效分离提取及循环利用的研究 [D]. 长沙:中南大学材料冶金学院, 2010.
ZHENG L. Study on efficient separation, extraction and recycling of aluminum ash [D]. Changsha: School of Materials and Metallurgy, Central South University, 2010.
[2] 焦占忠, 张凤炳, 赵刚. 铝灰的资源化利用前景广阔[J]. 资源再生, 2018(10):34-35.
JIAO Z Z, ZHANG F B, ZHAO G. The prospect of resource utilization of aluminum ash is broad[J]. Resource Recycling, 2018(10):34-35.
[3] 鲍善词, 李素芹, 张昌泉. 二次铝灰中氟、氯的浸出与回收分析[J]. 中国冶金, 2018, 28(10):25-29.
BAO S C, LI S Q, ZHANG C Q. Leaching and recycling

analysis of fluorine and chlorine in secondary aluminum dross[J]. China Metallurgy, 2018, 28(10):25-29.
[4] 张悦清, 何欣凌, 李平, 等. 铝工业链中铝灰渣的危险废物特性与管理建议[J]. 环境监控与预警, 2022, 14(1): 84-85.
ZHANG Y Q, HE X L, LI P, et al. Hazardous characteristics and management suggestion of aluminum dross from the industrial chain of aluminum production and process[J]. Environmental Monitoring and Forewarning. 2022, 14(1): 84-85.
[5] 李勇. 二次铝灰的危险特征及其转化机制 [D]. 兰州: 兰州理工大学石油化工学院, 2021.
LI Y. Hazards of secondary aluminum dross and its transformation mechanism in treatment[D]. Lanzhou: School of Petrochemical Engineering Lanzhou University of Technology, 2021.
[6] 国家环境保护总局. GB 5085.5—2007 《危险废物鉴别标准反应性鉴别》[S]. 北京: 中国环境出版社, 2007.
State Environmental Protection Administration. GB 5085.5—2007 "Identification standards for hazardous wastes-Identification for reactivity" [S]. Beijing: China Environmental Science Press. 2007.
[7] 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[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(6): 681.
HE Y D, LI Y L, MA B, et al. Effects of wet process on harmless nitrogen removal from secondary Al ash[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(6): 681.
[8] 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.
JIANG L, QIU M F, DING Y D, et al. Hydrolysis behavior of AlN in aluminum dross[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3555-3561.
[9] 李艳鸽, 陈喜平, 马成明. 铝灰脱氮的实验研究[J]. 轻金属, 2021(7):22-27.
LI Y G, CHEN X P, MA C M. Experimental research on denitrification of aluminum dross[J]. Light Metals, 2021(7):22-27.
[10] 李松元, 李志扬, 吕帅帅, 等. 钙化焙烧法脱除二次铝灰中氮的实验研究 [J]. 有色金属工程, 2021, 11(4): 63-69.
LI S Y, LI Z Y, LYU S S, et al. Experimental study on nitrogen removal from secondary aluminum ash by calcification roasting [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(4): 63-69.
[11] 洪旭鸿. 超声波强化高效水解二次铝灰的无害处置[J]. 化学工程与装备, 2021(12):28-30.

HONG X H. Harmless disposal of high efficiency hydrolyzed secondary aluminum ash enhanced by ultrasonic[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2021(12):28-30.

[12] 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.

ZHANG Y, GUO C H, WANG S, et al. Hydrolysis behavior of AlN in aluminum dross with response surface methodology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4):919-927.

[13] 晟通科技集团有限公司. 一种铝灰中氮化铝含量的测定方法: CN103185717A[P]. 2013-07-03.

Shengtong Technology Group Co., Ltd.. A method for determining the content of aluminum nitride in aluminum ash: CN103185717A[P]. July 3, 2013.

[14] 林宏飞, 周思宏, 周郁文, 等. 一种 EDTA 滴定测定铝灰中铝含量的分析方法: CN113418917A[P]. 2021-09-21.

LIN H F, ZHOU S H, ZHOU Y W, et al. A EDTA titration determination method for aluminum content in aluminum ash: CN113418917A[P]. September 21, 2021.

[15] Kocjan A, Dakskobler A, Krnel K, 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.

[16] LI P, GUO M, ZHANG M, 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.

Removal of Aluminum Nitride from Secondary Aluminum Ash and its Aluminum Recovery

QIU Neng, LIN Hongfei, LU Lihai, YANG Qifeng, ZHOU Yuwen

(Guangxi Bossco Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanning, 530006, Guangxi, China)

Abstract: The aluminum nitride in the secondary aluminum (Al) dross release ammonia gas when it contacts with water. Therefore, the aluminum nitride poses a serious security threat to the environment. Denitrification is an important way to realize the harmless and resource utilization of secondary aluminum ash. A denitrification process of secondary Al ash was developed in this study. The influences of reaction temperature, reaction time, liquid-solid ratio on the denitrification ratio of secondary Al ash were explored, and the recycling rate of aluminum was also investigated. The results showed that satisfactory denitrification results can be achieved by keeping reaction temperature at 80~95 °C for 3~5 h, and controlled liquid-solid ratio at (4~12):1, the maximum denitrification ratio can reach 97.5%. Considered cost and treatment efficiency, the recommended denitrification parameters were 80 °C, 3 h and liquid-solid ratio of 6:1, and the aluminum loss rate decreased from 5% to 0.29% at these conditions. The denitrification process developed in this study has demonstrated its advantages in lower cost and higher efficiency, and it can further reduce the loss of aluminum resources to improve its reutilization.

Keywords: Secondary Al ash; Denitrification; Loss rate; Aluminum recovery