

湿法工艺对二次铝灰无害化脱氮的影响

贺永东¹ 李颜凌¹ 马 斌² 孙小涵³ 何新光² 高 翔¹

(1.新疆大学物理科学与技术学院; 2.新疆众和股份有限公司; 3.武汉大学法学院)

摘 要 采用直接水解、Na₂CO₃ 和 NaOH 溶液水解法,探讨了时间、温度、浓度、液固比等因素对铝灰脱氮的影响。结果表明,在去离子水中,随温度升高、时间延长和液固比增大,水解脱氮率从 0.5% 升高到 36.9%。在 Na₂CO₃ 溶液中,铝灰渣水解脱氮率随温度升高、时间延长、浓度增加和液固比增大而增加,而 NaOH 对二次铝灰的水解过程有明显的促进作用,脱氮规律与碳酸钠溶液相同,但脱氮率明显高于 Na₂CO₃ 溶液。

关键词 铝灰;水解;溶剂;脱氮

中图分类号 TG146.21 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.06.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Wet Process on Harmless Nitrogen Removal from Secondary Al Ash

He Yongdong¹, Li Yanling¹, Ma Bin², Sun Xiaohan³, He Xinguang², Gao Xiang¹

(1.School of Physical Science and Technology, Xinjiang University;

2.Xinjiang Join World Co., Ltd.; 3.School of Law, Wuhan University)

Abstract: The effects of time, temperature, concentration and liquid-solid ratio on the removal of nitrogen from Al ash were investigated by direct hydrolysis, sodium carbonate hydrolysis and sodium hydroxide hydrolysis. The results indicate that with the increase of temperature, time and liquid-solid ratio, the rate of nitrogen removal by hydrolysis is increased from 0.5% to 36.9% in deionized water. In sodium carbonate solution, the rate of nitrogen removal by hydrolysis of Al ash is increased with the increase of temperature, time, concentration and liquid-solid ratio. Moreover, NaOH promote the hydrolysis process of secondary aluminum ash obviously. The denitrification rule is the same as that of sodium carbonate solution, while the denitrification rate is significantly higher.

Key Words: Aluminum Ash, Hydrolysis, Solvent, Denitrogenation

收稿日期:2020-11-09;修改稿收到日期:2021-01-18

基金项目:新疆维吾尔自治区科技厅重点研发计划资助项目(2020B02007);国家自然科学基金资助项目(51661031,51861033)

第一作者简介:贺永东,男,1965 年出生,教授,乌鲁木齐(830046),E-mail:hydongq@126.com

引用格式: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):679-683.

HE Y D, LI Y L, MA B, et al. Effect of wet process onharmless nitrogen removal from secondary Al ash[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(6):679-683.

在 2 500~2 950 ℃ 区间为典型的液相分离区,液相 1 号主要富含单质 Fe 和一定量的 UO₂,少量的单质 U、Zr;液相 2 号主要富含 UO₂、ZrO₂ 和一定量的单质 U、Zr,极少量的单质 Fe。

参 考 文 献

[1] SANG M A, JIN H S, KIM J Y, et al. Experimental investigation on molten pool representing corium composition at Fukushima Daiichi nuclear power plant[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 478: 164-171.

[2] SONG J H, MIN B T, HONG S W, et al. An investigation on the physical and chemical behaviors of fuel debris during severe accident progression[J]. Progress in Nuclear Energy, 2018, 106: 345-356.

[3] KANG K H, PARK R J, HONG S W, et al. An experimental study on layer inversion in the corium pool during a severe accident [J].Nuclear Engineering and Design, 2014, 278: 163-170.

[4] BAKARDJIEVA S, BARRACHIN M, BECHTA S V, et al. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA[J]. Progress in Nuclear Energy, 2010, 52: 84-96.

[5] CARDON C, LE TELLIER R, PLAPP M. Modelling of liquid phase segregation in the Uranium-Oxygen binary system [J]. Calphad, 2016, 52: 47-56.

[6] MASANORI F A, SHIGEYUKI T, MITSUHIRO H. Development of thermodynamic database for U-Zr-Fe-O-B-C-FPs system [J]. Nuclear Science and Technology, 2005, 42(8): 706-716.

[7] FUKASAWA M, TAMURA S, HASEBE M. Development of thermodynamic database for U-Zr-Fe-O-B-C-FPs system[J]. Journal of Nuclear Science & Technology, 2005, 42(8): 706-716.

[8] CHEVALIER P Y, FISCHER E, CHEYNET B. Progress in the thermodynamic modelling of the O-U-Zr ternary system[J]. Calphad, 2004, 28(1): 15-40.

(编辑:张正贺)

中国是世界第一的产铝大国,但铝土矿资源相对不足。2019年中国电解铝产量为3 575万t,进口铝土矿1亿t。铝灰渣是铝冶金过程产生的一种废弃物,铝含量为50%~80%,主要以Al、Al₂O₃、AlN和Al₄C₃等形态存在,铝硅比达到20~50,是一种非常重要的优质二次铝资源,具有很高的回收利用价值^[1,2]。

铝灰渣成分复杂,依其生产过程不同可以分为电解铝灰和熔铸铝灰,是电解铝炉前铸造及铝合金熔铸的副产物^[3],其中电解铝灰一般直接回槽。熔铸铝灰含有合金组元氧化物、AlN、Al₄C₃和覆盖剂、精炼剂、打渣剂等氯盐、氟盐组分,AlN、Al₄C₃吸收大气和土壤湿气水解,释放NH₃和CH₄,填埋处理不仅浪费资源,且污染大气、土壤、地表水源和地下水资源,危害人类健康和动植物生长,因此美欧将铝灰渣纳入危险固体废弃物管理,我国也已经将铝灰渣列入《国家危险废物名录》。研发铝灰无害化处理技术,探究经济有效的方法利用和治理铝灰,实现铝二次资源的有效循环利用,具有积极的意义^[4,5]。

胡保国等^[6]、杜凯峰等^[7]研究了利用铝灰渣生产聚合氯化铝的新方法,用于污水净化,收到了极佳的效果。马英等^[8]研究了利用铝灰制备低铁硫酸铝,郭冉等^[9]利用阳极氧化废液和二次铝灰渣为原料制备油墨用氧化铝,李玲玲等^[10]、刁微之等^[11]研究了利用铝灰制备耐火、建筑材料和陶瓷清水砖。目前,相关研究的产业化应用较差,AlN、Al₄C₃与H₂O生成NH₃、CH₄和Al(OH)₃,恶化操作环境,影响酸液浓度,降低产品质量,是影响铝灰渣产业化的重要因素^[12~16]。

铝灰渣直接水解法是低成本、无害化处理方法之一,是众多铝灰渣高值化利用的基础和前提,有关铝灰水解脱氮的机理与效果,国内尚缺乏系统深入研究。本课题采用纯水、Na₂CO₃水溶液、NaOH水溶液水解方法,研究湿法处理二次铝灰无害化工艺及其脱氮效果,为探索铝灰渣高效、高值、清洁处理工艺提供参考。

1 试验方法

1.1 试验步骤

以粒径为300~425 μm的二次铝灰渣、Na₂CO₃、NaOH和去离子水为原料,称取50 g二次铝灰渣,分别在去离子水、Na₂CO₃(0~10%)与NaOH(0~10%)溶液中,在25~100℃、液固比为2~40条件下,经过1~9 h水解反应后,用TG20G离心机固液分离,随后水解滤渣,在101-3A型电热恒温干燥箱中干燥(180℃×2 h),用电子天平对高纯铝灰酸浸浸出-水洗-离心脱水-干燥渣,再计量称重;测量水解渣氮含量,计算二次铝灰

渣脱氮率。采用电感耦合等离子体原子发射光谱、S4800型SEM及其附带EDS、D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)分析二次铝灰渣和碱液水解-干燥渣化学成分、物相组成和微区化学成分。

1.2 二次铝灰渣脱氮率计算

根据滴定试剂盐酸浓度、滴定液体积、定容体积、试样质量、滤渣AlN质量等数据,可以计算二次铝灰渣中AlN质量分数,进而得到水解试验脱氮率。

$$A=0.41\times\frac{C_y\times V_a\times V_b}{M}$$
 (1)

$$X=[(M_1-M_2)/M_1]\times 100\%$$
 (2)

式中,A为二次铝灰渣中AlN质量分数,%;X为二次铝灰水解脱氮率,%;C_y为盐酸浓度,%;V_a为滴定体积,mL;V_b为滴定液定容积,mL;M为试样质量,g;M₁为试样中AlN质量,g;M₂为滤渣试样中AlN质量,g。

2 试验结果与讨论

2.1 原始二次铝灰成分与XRD分析

表1为原始二次铝灰渣化学成分,图1为原始二次铝灰渣X射线衍射分析结果。可以看出,铝灰渣中主要包括Al、O、F、Cl、Na、K、Si、Fe、Mg、C、N等元素,其物相组成为Al、C、AlN、Al₂O₃、Na₃AlF₆、MgAl₂O₄等。铝灰渣中的C来源于铝电解过程,碳素阳极剥落的微细碳粒进入电解液,出铝时,部分碳粒随铝液进入铝混合炉,最终造渣进入铝灰渣。精炼时,铝液中Al₂O₃夹杂浮选造渣,铝液氧化造渣是Al₂O₃的另一来源。高温铝液与精炼氮气反应生成AlN。NaF、AlF和Na₃AlF₆来源于铝电解液和铝液精炼剂,NaCl、KCl来源于铝液精炼剂组分;配制含镁铝合金时,在疏松冶金浮渣与铝液界面上,金属Mg、高温Al液与大气中的O₂反应生

表1 熔铸铝灰渣化学组成

Tab.1 Chemical composition of molten aluminum ash %										
ω _B										
Al	O	F	Cl	Si	Fe	Mg	Na	K	C	N
38.64	37.03	2.79	9.62	1.47	0.22	1.65	5.69	2.33	0.15	0.41

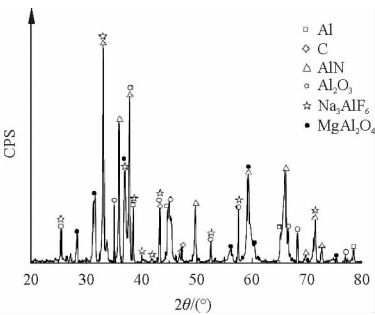


图1 试验用二次铝灰渣XRD分析

Fig.1 XRD analysis of aluminium ash used in experiment

成MgAl₂O₄。

2.2 原始二次铝灰渣 SEM-EDS 分析

采用 SEM 观察二次铝灰渣形貌,采用 EDS 对铝灰渣进行微区成分分析,结果见图 2 和表 2。可以看出,铝灰渣组织形状呈块状、片状、球状、柱状等,呈团聚状

态,见图 2。各微区元素含量见表 2。从图 2a 可以看出,二次铝灰渣主要由颗粒状物质组成;从图 2b 看出,A 处为类球状颗粒,是 Al、Na₃AlF₆、Al₂O₃、AlN、NaCl、Al₄C₃形成的混合物;B 处为不规则板状结构,为 Na₃AlF₆、Al₂O₃、AlN形成的混合物;较致密块状物C

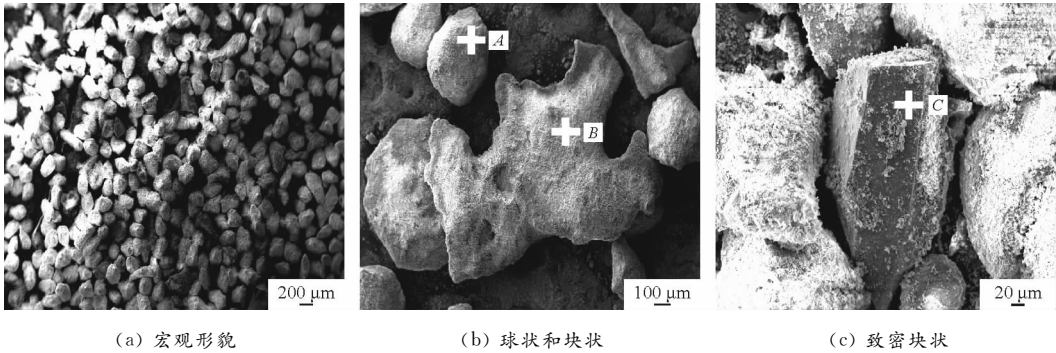


图 2 铝灰 SEM 照片

Fig.2 SEM images of aluminum ash

表 2 铝灰渣微区 EDS 分析结果

Tab.2 EDS analysis of micro-area of aluminum ash %									
区域	X B								
	Al	O	F	Cl	N	Na	C	Si	Mg
A	27.70	18.30	27.59	3.36	8.25	9.69	1.29	—	—
B	26.96	18.69	24.78	5.4	10.37	13.80	—	—	—
C	24.62	48.27	6.64	3.70	—	7.19	—	0.31	9.27

为Al₂O₃、Na₃AlF₆、NaCl、MgAl₂O₄的复合物,见图 2c。

2.3 不同水解条件下二次铝灰渣浸出脱氮率

2.3.1 不同浸出剂和浸出时间对脱氮率影响

图 3 是 50 ℃、液固比为 9、Na₂CO₃ 浓度为 5%、NaOH 浓度为 5% 条件下,去离子水、Na₂CO₃ 和 NaOH 溶液不同浸出时间对二次铝灰渣脱氮率的影响。可以看出,二次铝灰渣在去离子水中的脱氮率大致呈线性规律增长,没有发现 AlN 水解诱导期,这与铝灰渣中 AlN 主要在 760 ℃左右时形成,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有关。AlN 水解活性较大,反应迅速,但经 9 h 水解,脱氮率仅为 11.2%。在质量浓度为 5% 的 Na₂CO₃ 水溶液中,铝灰渣脱氮规律也呈线性规律增长,但脱氮率大大提高,9 h 脱氮率达到 43.5%。在浓度为 5% 的 NaOH 水溶液中,5 h 脱氮率接近 100%。

铝灰水解过程中,组分中 Al、AlN、Al₄C₃ 等,或能遇水水解,或能与 NaOH 反应,其中的 AlN、Al₄C₃ 能与水反应释放出 NH₃、CH₄。一定条件下,Al、Al₂O₃、SiO₂、AlN、Al₄C₃ 等组分能与 Na₂CO₃、NaOH 反应,生成 NaAlO₂、Na₂SiO₃ 等产物:

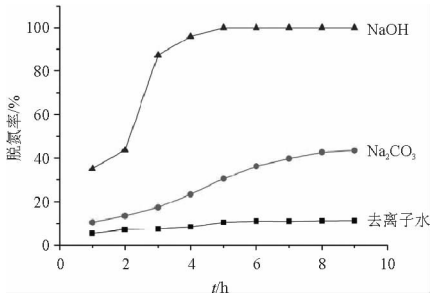
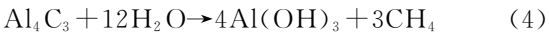
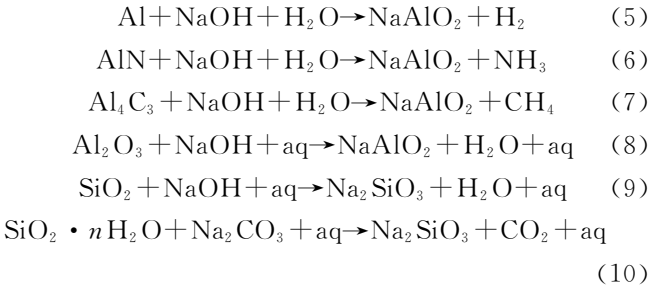


图 3 不同浸出剂对铝灰渣脱氮率的影响

Fig.3 Effects of different leaching agents on nitrogen removal rate of aluminum ash



2.3.2 浸出温度对二次铝灰渣水解脱氮率的影响

液固比为 10,在不同温度下,二次铝灰渣分别在去离子水、10% 的 Na₂CO₃ 溶液和 4% 的 NaOH 溶液中反应 4 h,随后快速过滤,滤渣在 30 ℃恒温干燥箱中烘干,测定计算铝灰水解脱氮率,结果见图 4。

在去离子水溶液中,25 ℃时,AlN 基本不反应。当温度从 25 ℃升高到 50 ℃时,水解速率加快,超过 50 ℃时,AlN 水解速度基本不变。在 Na₂CO₃ 溶液中,水解过程受碱性电解液中氨水电离和 CO₂、NH₃ 挥发影响,水解速率高于去离子水溶液,水解脱氮率随温度升高而增大。在 NaOH 溶液中,铝灰水解脱氮率明显快于

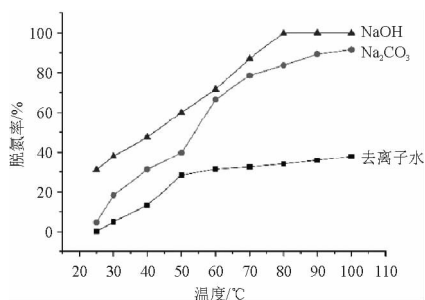


图 4 浸出温度对二次铝灰渣水解脱氮率的影响
Fig.4 Effects of leaching temperature on nitrogen removal rate of secondary aluminum ash

Na₂CO₃ 溶液,且脱氮率与溶液温度成线性规律上升,温度达到 80 ℃,铝灰渣水解脱氮率基本达到 100%。

2.3.3 浸出液浓度对二次铝灰渣脱氮率影响

图 5 是二次铝灰渣在浓度分别为 0~10% 的 Na₂CO₃ 与 NaOH 水溶液中反应脱氮曲线,反应温度为 60 ℃、液固比为 10。取 10% 的 Na₂CO₃ 溶液和 4% 的 NaOH 溶液与铝灰反应 4 h,快速过滤,滤渣在 30 ℃ 恒温干燥箱中烘干,测定计算铝灰水解脱氮率,结果见图 5。

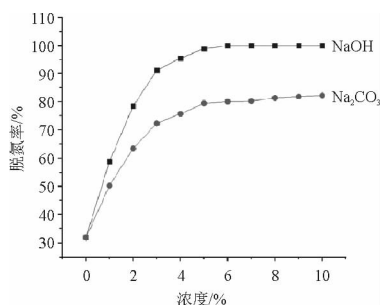


图 5 浸出液浓度对二次铝灰脱氮率的影响
Fig.5 Effects of leaching temperature on nitrogen removal rate of secondary aluminum ash

在 Na₂CO₃ 溶液中,二次铝灰水解脱氮率随溶液浓度升高而增大,Na₂CO₃ 浓度为 5%,水解脱氮率为 79.5%,继续提升浓度对铝灰渣脱氮率的影响较小,Na₂CO₃ 浓度达到 10%,二次铝灰渣水解脱氮率为 82.3%。NaOH 对二次铝灰渣的水解过程有明显的促进作用,NaOH 浓度为 4% 时,水解脱氮率达到 95.5%,NaOH 浓度为 6% 时,水解脱氮率达到 100%。

2.3.4 液固比对二次铝灰渣脱氮率影响

液固比是湿法冶金的重要工艺指标,直接影响水解脱氮率。对去离子水,试验设定液固比为 2~20,对 Na₂CO₃ 溶液,试验设定液固比为 2~40,在设定温度为 75 ℃,反应时间为 5 h 时,研究液固比对二次铝灰渣脱氮率的影响,取液固比为 10 的浸出渣过滤、30 ℃ 恒温干燥,测定计算铝灰渣水解脱氮率,试验结果见图 6。

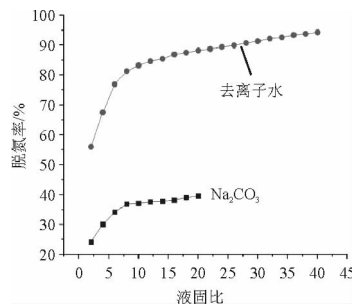


图 6 液固比对二次铝灰脱氮率的影响
Fig.6 Effects of liquid-solid ratio on nitrogen removal rate of secondary aluminum ash

对去离子水而言,在液固比为 2~8 区间,二次铝灰渣脱氮率由 24.2% 上升至 36.8%,液固比从 10 升高至 20,二次铝灰渣脱氮率仅从 37.1% 升高到 39.6%,进一步提高液固比,脱氮率没有显著增加,说明液固比不是影响二次铝灰渣在去离子水中水解脱氮的主要因素。在 Na₂CO₃ 溶液中,液固比从 2 到 8,铝灰脱氮率由 56% 上升至 81.3%,液固比从 10 升高至 40,二次铝灰渣脱氮率仅从 83.2% 升高到 94.3%。

2.4 不同浸出剂水解产物 XRD 分析

图 7 为铝灰渣在 50 ℃ 去离子水中水解渣 XRD 分析结果。可以看出,水解渣物相组成主要为 Al₂O₃、Al(OH)₃、MgAl₂O₄ 和 AlN。水浸后铝灰中仍然存在未水解完全的 AlN,这与图 3 水解脱氮率不足 40% 结果一致,表明利用去离子水无法完全脱除铝灰渣中的氮,去离子水直接水解不能实现无害化的目的。

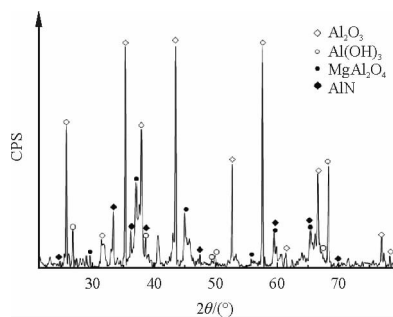


图 7 铝灰渣在去离子水中水解渣 XRD 分析
Fig.7 XRD analysis of aluminum ash hydrolyzed in deionized water

图 8 为铝灰渣在 75 ℃、5% 的 Na₂CO₃ 溶液中水解,所得水解渣 XRD 分析。结果表明,水解渣物相组成主要为 Al₂O₃、Al(OH)₃、MgAl₂O₄,其中,Al(OH)₃ 为 AlN 水解产物。

图 9 为铝灰渣在 60 ℃、浓度为 4% 的 NaOH 溶液中水解渣的 XRD 分析结果。可以看出,水解渣物相组成主要为 Al₂O₃、Al(OH)₃、MgAl₂O₄ 和 Na₂Al₂O₄,由于液固比较小,水解渣中存在未溶出的 Na₂Al₂O₄。水浸后铝灰中不存在 AlN,与 NaOH 浓度达到 4% 时,

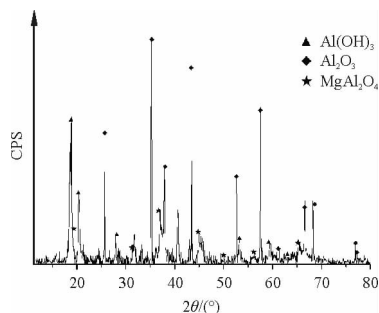
图 8 铝灰渣 Na_2CO_3 溶液水解渣 XRD 分析

Fig.8 XRD analysis of hydrolyzed slag of Al ash in sodium carbonate solution

AlN 水解脱氮率接近 100% 的结果一致,表明利用 NaOH 溶液可以完全脱除铝灰渣中的氮。

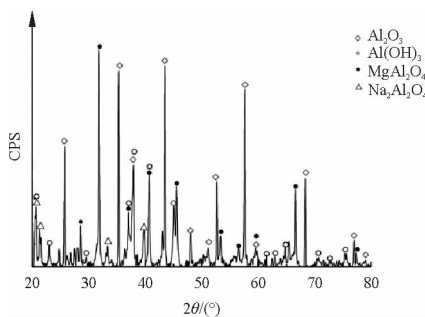


图 9 铝灰渣 NaOH 溶液水解渣 XRD 分析

Fig.9 XRD analysis of hydrolyzed slag of aluminum ash in sodium hydroxide

3 结 论

(1)在去离子水中,随温度升高、水解时间延长和液固比增大,二次铝灰渣水解脱氮率从0.5%升高到36.9%。

(2)在 Na_2CO_3 溶液中,随温度升高、时间延长、浓度增加和液固比增大,二次铝灰渣水解脱氮率增加, Na_2CO_3 为 10%,脱氮率为 82.3%;液固比为 40 时,脱氮率为 94.3%。

(3) NaOH 对二次铝灰渣的水解过程有明显的促进作用,脱氮规律与 Na_2CO_3 溶液相同,但脱氮率明显高于 Na_2CO_3 溶液,浓度为 5% 的 NaOH 溶液,5 h 脱氮率接近 100%;浓度为 4%、溶液温度为 80 ℃,脱氮率也达到 100%。

(4) 去离子水水解渣物相主要组成为 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 MgAl_2O_4 ，渣中仍然存在未水解完全的 AlN 物相。铝灰渣在 Na_2CO_3 溶液中水解渣物相主要为 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ；铝灰渣在 NaOH 溶液中水解渣物相为 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 MgAl_2O_4 和 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 。

参 考 文 献

- [1] 李帅,刘万超,刘中凯,等. 铝灰处理技术现状及展望[J]. 有色金属

(冶炼部分), 2018(10): 25-29.

- [2] 张宁燕, 宁平, 谢天鉴, 等. 铝灰有价值组分回收及综合利用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(6): 1 951-1 955.
- [3] 郭学益, 李菲, 田庆华, 等. 二次铝灰低温碱性熔炼研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012(3): 809-814.
- [4] 刘庆生, 王健鲁. 铝灰在冰晶石熔盐体系中的溶解性能研究[J]. 轻金属, 2014(10): 33-35.
- [5] 欧玉静, 李小龙, 智鹏阔, 等. 铝灰中 Al_2O_3 的回收工艺[J]. 化工科技, 2018, 26(6): 31-36.
- [6] 胡保国, 蒋晨, 赵海侠, 等. 铝灰酸溶法制备聚合氯化铝[J]. 化工环保, 2013, 33(4): 325-329.
- [7] 杜凯峰, 汪兴兴, 倪红军, 等. 以含铝资源制备聚合氯化铝及其工艺研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(8): 48-51, 53.
- [8] 马英, 杜建伟, 项赞, 等. 铝灰渣中回收氧化铝的研究现状和进展[J]. 轻金属, 2017(2): 29-33.
- [9] 郭冉, 刘雄章, 李青达, 等. 铝灰高值化回收利用技术现状[J]. 无机盐工业, 2017, 49(11): 12-15.
- [10] 李玲玲, 宋明, 靳强. 铝灰回收利用的研究进展[J]. 无机盐工业, 2018, 50(8): 6-10.
- [11] 刁微之, 杨大锦, 刘俊场. 铝灰资源化综合利用研究进展[J]. 云南冶金, 2018, 47(4): 33-37.
- [12] 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): 2 341-2 350.
- [13] 汪文琦, 刘兰. 浅谈铝灰铝渣中氟化物的处置问题[J]. 甘肃科技, 2017, 33(11): 32-33.
- [14] 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[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(12): 2 574-2 581.
- [15] BAO S C, LIU S Q, ZHANG C Q, et al. Analysis of leaching and recovery of fluorine and chlorine in secondary aluminum slag[J]. China Metallurgy, 2018, 28(10): 24-28.
- [16] 黄旭, 苗智雯. 铝灰生产铝酸钙工艺污染及防治措施的探讨[J]. 轻金属, 2020(7): 54-57.

(编辑:栗万仲)

欢迎关注
“特种铸造”
微信公众号



- 微官网
 - 行业动态
 - 联系我们
 - 微商城
 - 铸造前沿
 - 免费推广
 - 本刊会议
 - 经典案例
 - 铸造职场
 - 收录动态
 - 铸造学堂
 - 产品库
 - 稿件系统
 - 专利与发明
 - 企业库