

# 《二次铝灰制备预熔型铝酸钙技术规范》

## 编制说明

### 一、工作概况

#### (一) 任务来源

根据国家标准化管理委员会和民政部 2019 年 1 月颁发的《团体标准管理规定》(国标委联[2019]1 号) 和中国金属学会标准化工作委员会的安排, 中国金属学会发布了《关于审查绿色制造领域团体标准立项的通知》(金字[2023]132 号)。中国金属学会绿色制造领域立项了《二次铝灰制备预熔型铝酸钙产品技术规范》(立项编号为: T/CSM-GM98), 由中国金属学会绿色制造标准秘书处 (以下简称“绿色制造秘书处”) 负责组织团体标准的编制工作。本标准牵头编制单位为广东元禾泰盛材料技术有限公司。

#### (二) 制定本标准的背景、目的和意义

##### 2.1 本标准的制定背景

我国是铝生产和消费大国, 2023 年全国原铝产量为 4159.4 万吨 (2022 年为 4021.4 万, 其中再生铝产量约占 19%), 约占全球原铝产量的 59%。伴随着铝产业的快速发展, 原铝电解制备、加工和再生过程中均将产生大量的铝灰渣。其中, 1 吨原铝产生 8~15kg 电解铝灰, 1 吨铝产品加工过程 (包括熔炼、合金配制、铸锭等过程) 中产生 20~50kg 铝灰渣, 1 吨铝合金再生过程中约产生 80~200kg 铝灰渣。据此测算, 我国各类铝灰渣年排放量在 400 万吨以上。然而, 相比之下,

铝灰资源化利用技术开发进程略显滞后，亟需开发铝灰的高价值、短流程及清洁资源化处理技术。

通常，铝灰可分为一次铝灰和二次铝灰。其中，一次铝灰含有30%~70%的金属铝，颜色通常为白色，又被称为白灰，可用作生产再生铝的原料；二次铝灰，俗称黑灰，是经对铝灰渣进行一次铝资源提取回收后产生的残渣，其主要由铝、铝氧化物和氮化物、熔融盐等物质组成，含铝3%~20%。由此可知，二次铝灰具有造成环境危害和资源浪费的双重特性：一方面含有大量的铝的化合物，具有较高的工业回收和再利用价值；另一方面常含有氮化物、Cr、Cd、Pb等重金属元素和F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>等有害离子，大规模堆积情况下，易于空气中水分形成NH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>等刺激性和可燃气体。而大规模填埋铝灰渣会在污染土壤的同时，还会随着重金属元素和有害离子迁移导致地下水污染。

基于此，生态环境部、国家发展改革委等部门最新颁布的《国家危险废物名录（2021版）》已明确将铝灰（渣）列为危险固体废弃物。具体包括：①废物代码：321-024-48，电解铝铝液转移、精炼、合金化、铸造过程熔体表面产生的铝灰渣，以及回收铝过程产生的盐渣和二次铝灰；②废物代码：321-026-48，再生铝和铝材加工过程中，废铝及铝锭重熔、精炼、合金化、铸造熔体表面产生的铝灰渣，及其回收铝过程产生的盐渣和二次铝灰；③废物代码：321-034-48，铝灰热回收铝过程烟气处理集（除）尘装置收集的粉尘，铝冶炼和再生过程烟气。

## 2.2 二次铝灰资源化利用研究现状

工业固体废弃物的增长已成为引发全球性环境问题重要因素之一<sup>[1]</sup>。其中，铝灰渣是原铝电解制备、铝熔炼或废铝再生过程中产生的一种浮渣，因其具有反应性、易燃性及毒性被《国家危险废物名录》列为 HW48 危险废物。长期以来，由于我国铝灰年排放量大，可达 400 万吨以上，在对铝灰管控过程中仍存在贮存厂超库存、地方缺乏危废处理能力、跨省转移困难、集体处置困难大等难题。近年来，随着资源节约型、环境友好型社会的发展以及环保管控力度的逐步提高，亟需探究与开发危废铝灰渣的高价值、无害化、清洁资源化的利用技术<sup>[2-5]</sup>。

根据利用铝灰中价值组分特性不同，早在 20 世纪 30 年代，国外科技工作者就开始了铝灰的回收再利用研究，并探索出一些行之有效的工艺路线<sup>[1,2,5-9]</sup>。例如，美国阿贡国家实验室（Argonne National Laboratory，简称 ANL）和盐博大科技有限公司（Salt Partners Ltd.）通过火法或湿法工艺以获得金属 Al 和  $Al_2O_3$ ；前苏联科技人员从上世纪 60 年代对二次铝灰开展了较深的研究应用，并开发了基于回转窑的火法铝灰处置系统，以生产铝酸钙；日本中部钢板株式会社根据铝灰的品位将其应用在不同的炼钢过程中，并于 20 世纪 90 年代后期，日本向中国出售使用铝灰制备的炼钢脱氧造渣添加剂 AD 粉；意大利 ENGITEC 公司开发了针对再生铝加工产生的铝灰湿法处理方法，并在欧洲建立多套再生铝灰的回收系统。总体上来看，二次铝灰的处理工艺主要可分为湿法、火法以及湿法-火法联合法等方法。与此同时，根据二次铝灰资源化利用的具体产品来看，二次铝灰的处理工

艺也大相径庭。利用二次铝灰生产的产品大致可分为：氧化铝类（氢氧化铝、氧化铝、刚玉等）、净水剂材料（氯化铝、硫酸铝等）、陶瓷材料、耐火材料、建筑材料、炼钢用精炼剂等<sup>[8]</sup>。

### 2.2.1 湿法处理技术及湿法-火法联合法

由于金属铝和氧化铝是两性的，目前二次铝灰的湿法处理工艺路线主要包括酸浸、碱浸。其中，湿法处理技术的核心在于调控浸出介质和浸出参数实现二次铝灰中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的最大化回收，国外代表性的生产企业有：Berzelius Umwelt Service AG 公司和 ENGITEC 公司，其采用水浸加酸/碱浸工艺处理铝灰，实现了  $\text{AlN}$  分解及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的回收，已在德国、意大利进行了工业化应用<sup>[1]</sup>。

(1) 对于酸浸工艺，其主要是选用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  等作为酸性浸出介质以浸出二次铝灰中的金属  $\text{Al}$  及其化合物，并通过过滤与不溶物分离，如图 1 所示，可得到聚合硫酸铝、聚合氯化铝等水处理剂产品，也可联合煅烧工艺进一步得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  产品<sup>[9]</sup>。

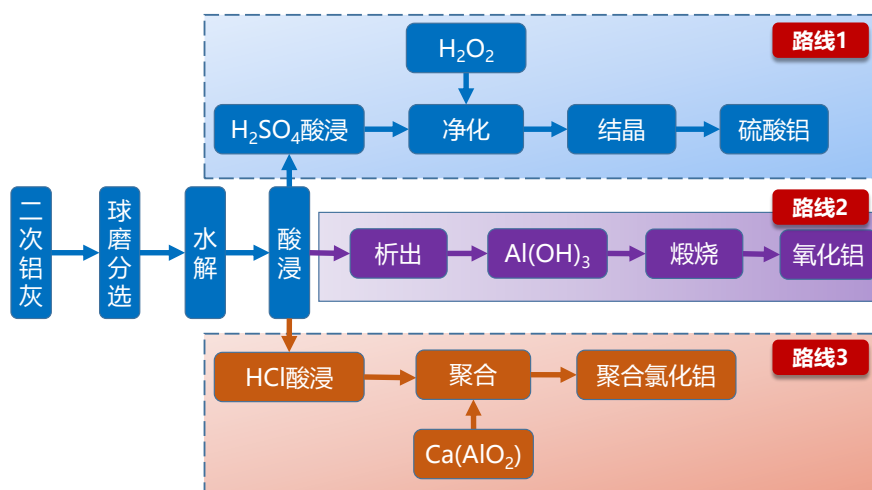
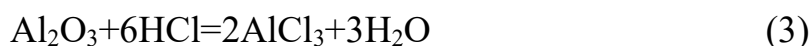
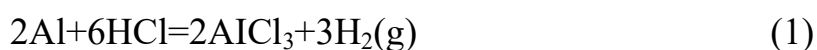


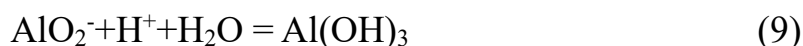
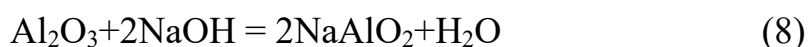
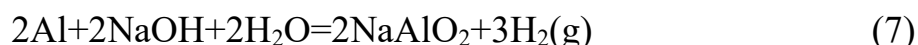
图 1 酸浸工艺流程

然而，酸浸工艺除了可浸出二次铝灰中的金属  $\text{Al}$  及其化合物，

还会从二次铝灰中浸出多种金属氧化物,如  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  等,以  $HCl$  为例的反应式如式 1~6 所示<sup>[11]</sup>。由此可知,二次铝灰中的金属  $Al$  及其化合物中的  $Al$  都以  $Al^{3+}$  的形式进入溶液,但其他金属杂质也会与酸性介质发生反应,导致滤液中  $Al^{3+}$  与其他金属离子混合,纯度较低等问题<sup>[7]</sup>。



(2) 对于碱浸工艺,相比于酸浸工艺,由于钙、铁和镁氧化物在碱性介质中不溶解,为此由碱浸工艺得到的滤液更纯。目前,工业上常用的碱性浸出剂主要有  $NaOH$ ,  $NH_4OH$  和  $KOH$  等<sup>[5, 12]</sup>。如图 2 所示,该工艺的主要产品为  $Al(OH)_3$  和  $Al_2O_3$  产品。此外还可根据工艺不同,采用  $HCl$  调节碱浸后得到的铝酸钠溶液的  $pH$  值,得到聚氯化铝产品。其中,以  $NaOH$  为例,  $Al(OH)_3$  和  $Al_2O_3$  产品制备的具体反应式如式 7-10 所示、聚氯化铝产品制备的具体反应式如式 11-12 所示<sup>[9, 13]</sup>。



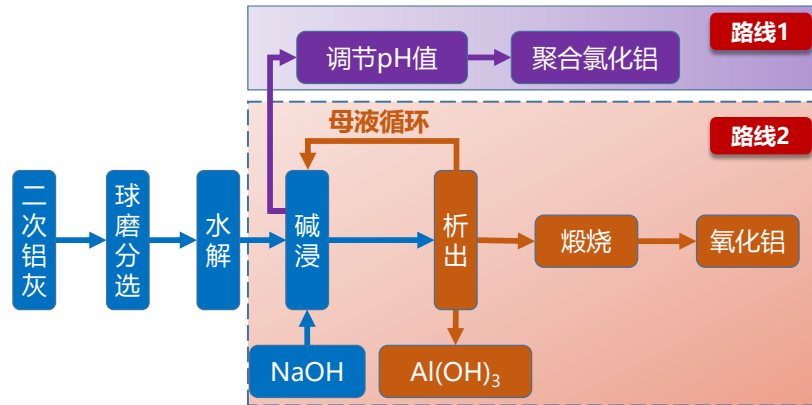
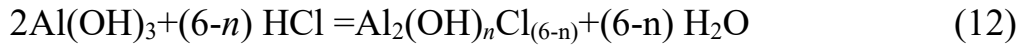
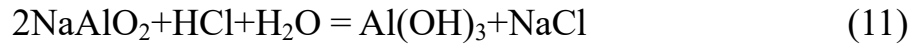
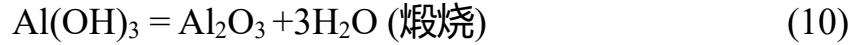


图 2 碱浸工艺流程

综上所述，在湿法处理二次铝灰过程中，水解除盐湿法处理的首要步骤，采用酸法处理二次铝灰提取氧化铝的主要优点是二次铝灰中活性铝的浸出率较高，缺点主要为溶液中杂质较多，需提纯处理，工艺复杂且产生大量的废酸液。而采用碱法处理相比酸法具有更多优点，比如产品纯度相对较高，流程短，浸出碱液可循环使用等。但湿法工艺都存在二次铝灰中总铝提取率低的问题，其主要取决于二次铝灰中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的赋存形式。与此同时，二次铝灰中过高的 Si 含量还会影响湿法处理工艺的成本及生产条件。对于碱浸工艺，Si 含量过高的铝灰将会消耗更多的碱液，压力和温度要求也更高；对于酸浸工艺，Si 含量过高则会影响过滤性能，导致过滤困难<sup>[8]</sup>。还需指出的是，湿法工艺处理过程中还会产生各种废气。表 1 列出了湿法工艺处理产生的相关废气处置方法<sup>[9]</sup>。综上可知，湿法处理工艺在实际生产中需要更多操作单元以解决各个流程中的问题。

表 1 二次铝灰湿法工艺处理中产生的废气处置路径

气体	来源	无害化处理	资源化处理
H <sub>2</sub>	金属 Al	燃烧	分离储存
CH <sub>4</sub>	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	燃烧	分离储存
NH <sub>3</sub>	AlN	酸液吸收	氨水、碳酸铵肥料、氯化铵产品
PH <sub>3</sub>	AlP	硫酸铜溶液吸收	催化氧化生产磷肥
H <sub>2</sub> S	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	碱液吸收	电解生产硫单质

## 2.2.2 火法处理技术

### (1) 制备建筑材料

因二次铝灰中含有大量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及一定量的 MgO, SiO<sub>2</sub>, CaO 物质, 可采用火法脱毒脱活法 (如基于水泥窑的焙烧法, 以将二次铝灰中的 AlN 转化为 N<sub>2</sub>, 金属铝也会变成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 将二次铝灰大规模地制备成建筑材料<sup>[14,15]</sup>。表 2 列出了来二次铝灰制备建筑材料的研究现状。研究与生产实践表明, 二次铝灰量的掺入量过大时 (如 > 15%), 水泥产品的物理性能随掺入量增加而变差, 且未脱盐的二次铝灰对相关产品的使用寿命也有一定影响。此外, 还需指出的是, 水泥原料附加值很低, 一般价值在 200 元 / t 左右。

表 2 二次铝灰制备建筑材料的研究现状

产品	方法	产品特点	参考文献
混凝土砖	直接将二次铝灰、水泥、沙子按 2:1:4 的比例混合后制备	符合巴西标准	[16]
水泥熟料	二次铝灰水洗除盐, 在高压釜中与 260 g/L 氢氧化钠溶液进行溶出后得到溶出残渣。添加 2~4% 的溶出残渣以适当比例混合石灰石、粘土、铝土矿和沙子在 1450°C 烧结	符合欧洲 EN 196 标准, 抗压强度比一般产品高 12%	[17]

砂浆复合材	二次铝灰水洗除盐后, 最多添加	与纯水泥相比, 弯曲	[18]
料	10%与硅酸盐水泥进行混合制备	强度提高了 40%, 抗压强度提高了 15%	
混凝土	未脱盐二次铝灰直接与硅酸盐水泥混合	添加 10%二次铝灰 的混凝土的抗压和弯曲强度与对照混凝土相当	[19]
清水砖	以> 60%的二次铝灰为主要原料, 添加一定量的粘土、石英和降低烧成温度的添加剂采用压制成型法制备	具有可呼吸性和透气性, 高保温和隔热性能	[20]

## (2) 制备耐火材料

因二次铝灰的化学成分与耐火材料的主要生产原料铝土矿的相近, 且耐火材料的类型以及化学成分众多, 可容纳较多的各种原材料, 为此, 二次铝灰可用于制备铝酸钙、镁铝尖晶石或高硅料等耐火材料, 具有较高的工业附加值<sup>[21, 22]</sup>。然而, 由于二次铝灰中含有不少盐分以及杂质元素, 在没有预先脱除的情况下, 对耐火材料的性能具有负面影响, 且掺入量也少<sup>[22, 23]</sup>。此外, 高温处理工艺复杂, 成本较高。由于二次铝灰原料成分波动, 物相复杂, 且高温处理工艺成本较高, 难以得到经济性好且质量稳定的耐火材料产品<sup>[9]</sup>。

## (3) 制备炼钢用铝酸钙

因二次铝灰中存有大量的  $Al_2O_3$ 、 $AlN$  等铝金属化合物, 是替代铝土矿以制备低成本炼钢用铝酸钙的重要原料, 得到了研究者及企业科技人员的重视。目前在河南、广东及东北等地区均已有比较成熟的



生产线投产<sup>[2]</sup>。图 3 给出了二次铝灰制备铝酸钙的主要工艺流程。基于此，表 3 列出了二次铝灰制备铝酸钙的主要工艺参数。其中，目前高温熔融工艺过程中采用工业炉窑主要有：回转窑和电炉。

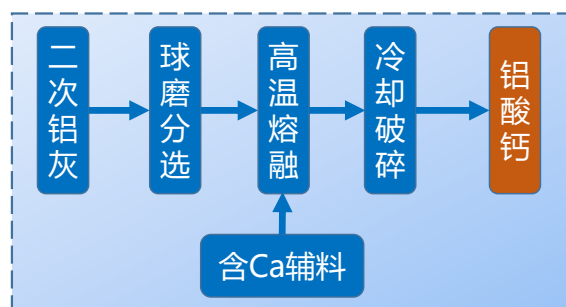


图 3 二次铝灰制备铝酸钙的主要工艺流程

表 3 二次铝灰制备铝酸钙的主要工艺参数

原料	质量比	焙烧温度 / °C	预处理	反应时间/h	文献
铝灰和	1: 0.6	1450	无	2	[24]
CaO	1: 0.9~1.2	1300	水洗/烘干	1	[25]
	Ca 与 Al 物质的 量比为 1.7:1.0	1400	无	2	[26]

#### (4) 碱性焙烧法

碱性焙烧法是指将铝灰与碱性物质混合焙烧熔融，再通过浸出、沉淀等一系列工艺回收铝灰中的铝资源，这种方法得到的产品纯度高，物相单一。例如 Tripathy 等人<sup>[27]</sup>改进了碳酸钠焙烧二次铝灰后用碱浸法回收铝的试验，将质量分数为 10%的碳酸钠与二次铝灰混合烧结，并在碱浸过程中加入 2%的 NaOH，铝的回收率可达 90%。Lv 等人<sup>[28]</sup>研究了 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 CaO 掺杂量对二次铝灰的焙烧产物物相和浸出性能的影响规律，并指出，当 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和二次铝灰质量分数为 80%时，Al 和 Na 的回收率可分别达到 95.12%和 97.33%。

综上所述，湿法工艺流程长，且会产生大量废液，投资大，经济

性较差。火法工艺主要是通过高温手段去除铝灰中有害杂质，以达到铝灰的综合利用，具有工艺高效稳定，且流程相对比较简单，且无需后续的废液、废渣处理工艺等优点。常规制品包括：水处理剂、耐火材料及建筑和路用材料等。其中相比于上述二次铝灰制品，利用二次铝灰制备特殊钢冶炼用预熔型铝酸钙精炼剂具有较好的经济价值和应用前景<sup>[2, 29]</sup>。

### 2.2.3 二次铝灰制备炼钢用铝酸钙产品研究现状

从制备工艺来分类，炼钢用铝酸钙精炼剂产品主要有混合型、烧结型和预熔型。其中，混合型铝酸钙产品一般直接将原料按一定比例混合压球或者直接按比例投放至炼钢工序中；烧结型铝酸钙产品是将原料按一定比例和粒度混合后，在低于原料熔点的温度下进行焙烧，以促使原料烧结成块，后经冷却破碎得到的产品。预熔型铝酸钙产品是将按一定比例和粒度混合好的原料在高于其熔点的温度条件进行高温熔融，并冷却破碎得到的产品。由此可知，混合型铝酸钙产品具有制作方法简单，成本低及操作灵活等优点，但存在熔化速度慢、杂质含量高、成分不均匀、易吸潮等缺点，不适于特殊钢冶炼用。与混合型相比，烧结型铝酸钙产品成分相对均匀，且化渣速度较快，但烧结型铝酸钙产品密度小、气孔多，易造成精炼过程吸气，且易于吸潮导致产品粉化，贮存条件要求。与上述混合型及烧结型铝酸钙产品相比，预熔型铝酸钙产品的化学成分均匀、熔点低、成渣速度快的特点，利于缩短精炼时间，且其杂质元素（包括 F 元素）含量低，利于钢液洁净度提高及对炉内侵蚀的降低。此外，预熔型铝酸钙产品结构致密，

不吸水、不粉化、不挥发，可显著减少钢厂粉尘污染。

对于铝酸钙产品的制备，早期原料多为高铝矾土，其成本高且不可再生<sup>[30]</sup>。为降低生产成本，并实现二次铝灰无害化、资源化处理，近年来国内外冶金科技工作者重点研究了采用二次铝灰作为铝酸钙产品的制备原料，代表性研究成果如下所述。

2008 年，上海交通大学陈海龚等人<sup>[31]</sup>提出了一种利用废铝灰生产铝酸钙精炼剂的方法，以铝渣和氧化钙为原料，再添加还原剂和沉淀剂。原料中的质量分数铝灰为 60%~80%，氧化钙为 20%~40%，两者之和为 100%。除此之外，再加入质量分数为 2%~5%的还原剂(焦炭粉)和 5%~10%的沉淀剂(铁屑)，在电弧炉中高温熔炼 60~90 min，得到铝酸钙产品。

瑞典皇家理工学院 Beheshti 等<sup>[32]</sup>人于 2012 年详细研究了处理过的黑渣和二次铝灰的成分，并研究了铝灰渣与石灰石原料配比、烧结温度、烧结时间和冷却介质对铝酸钙产品的影响规律。结果表明，以水作为冷却介质， $w(\text{CaO})/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 0.94，温度为 1200℃，烧结时间为 15min 时，可得到成分为  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  的炼钢用铝酸钙精炼剂产品。

2012 年，张延大等<sup>[33]</sup>人提出合理利用二次资源生产铝酸钙精炼渣，以铝灰和石灰为原料，配比 1:1 混合研磨，加入池窑中，升温至 1300~1600℃使物料完全熔化，得到铝酸钙产品。检测以铝灰和石灰为原料的产品在炼钢中的脱硫率达到了 80.2%，相比用矾土作原料，用铝灰作原料使金属钛夹杂问题得到有效控制，代替萤石造渣，无氟污

染。

2018 年，中国铝业股份有限公司刘万超等<sup>[34]</sup>人研究了一种二次铝灰无害化综合利用的方法。该方法首先将铝灰水洗脱氮脱盐，氮、氯元素可以回收；再以处理后的铝灰代替高铝矾土制备铝酸钙，二次铝灰与含有钙元素的物质按照一定的质量比混合，在高温下熔融，得到的以  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  为主要物相的铝酸钙炼钢用精炼剂。

2020 年，中国科学院过程工程研究所李占兵等<sup>[35]</sup>人发明了一种利用铝灰制备铝酸钙的方法，此方法的原料预处理过程包括火法和湿法。首先在惰性气氛中、温度为  $600\text{--}1000^\circ\text{C}$  下将铝灰煅烧  $1\sim 4\text{h}$ ，得到焙烧熟料；再将熟料与水混合，加入有机酸或无机酸，搅拌处理  $1\sim 7\text{h}$ ；将料浆固液分离和干燥，将滤渣与碳酸钙混合进行二次焙烧，烧结温度为  $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ ，烧结时间为  $1\sim 5\text{h}$ ，从而得到了高品质铝酸钙产品。

2021~2023 年，兰溪市博远金属有限公司徐浩杰等<sup>[36]</sup>、中南大学张元波等<sup>[37]</sup>人研究了一种利用二次铝灰制备铝酸钙产品的方法。首先将二次铝灰与钙源及粘结剂混合后，通过干法压制成球团，之后对所得的球团进行氧化烧结，以得到铝酸钙产品。其中粘结剂包含废机油和沥青，烧结温度为  $1300\sim 1450^\circ\text{C}$ ，烧结时间为  $25\sim 50\text{min}$ ，烧结负压为  $4\sim 6\text{kPa}$ 。

综上所述，目前的预熔型铝酸钙产品多是采用烧结或电弧熔炼等方式来制备，仍还面临产业能耗高、尾气排放处理效果差、重金属及部分杂质元素脱出率低（铝酸钙产品质量偏低）等生产问题。

### 2.3 本标准制定的目的和意义

鉴于二次铝灰中含有的一定量的氮化物、氟化物、氧化物等杂质（如  $B_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$  及  $MgO$ ）及重金属元素，这些均将影响预熔型铝酸钙产品品质。同时考虑到特殊钢产品对其冶炼辅料杂质元素含量要求较高（如 N、S、P、B 等元素含量），规范和提高二次铝灰制备特殊钢冶炼用预熔型铝酸钙产品品质的生产技术，将在我国特殊钢产品品质提升方面发挥积极性作用。而早期的炼钢用预熔型铝酸钙标准（YB/T4265-2011）是针对采用铝土矿作为原料生产的铝酸钙产品。

近年来，广东元禾泰盛材料技术有限公司（以下简称：元禾泰盛）经与清华大学佛山华南新材料研究院、佛山大学等相关科研团队合作，成功开发了一种二次铝灰高温熔融处理工艺，产品为预熔型铝酸钙。该技术成熟、先进、可靠，目前已有多年工业应用实践，考虑到行业内尚无采用二次铝灰制预熔型铝酸钙产品的生产技术规范，不利于该技术及同类技术及产品的推广使用和产业规范发展。本标准将从规范特殊钢用高品质冶炼辅料性能要求出发，明确了二次铝灰制备特殊钢用预熔型铝酸钙生产技术规范标准，对进一步推动特殊钢品质提升具有一定促进作用，具有重要的现实意义。

元禾泰盛公司是一家为大型铝加工企业提供铝灰资源化再利用、危（固）废零排放、全方位解决方案的科技型公司，成立于 2022 年 10 月，公司设立于佛山（华南）新材料研究院。目前，元禾泰盛公司的年处置铝灰渣危废能力为 1.5 万吨，主要产品为远高于 YB/T4265-2011 标准的炼钢用铝酸钙，目前具备年产铝酸钙产品 3 万吨生产能

力。

## 主要参考文献

- [1] 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.
- [2] 韩金珊,左正平,赵洪亮,等. 二次铝灰处置及利用现状及其在炼钢中的应用,中国冶金,2022,32(5):16.
- [3] A. Meshram, K. Singh. Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review. Resources Conservation and Recycling, 2018,130: 95.
- [4] S.J. Zhang, W.J. Zhu, Q.D. Li, et al. Recycling of secondary aluminum dross to fabricate porous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  assisted by corn straw as biotemplate. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2019, 7(12): 87.
- [5] M. Turk, M. Altiner, S. Top, S. Karaca, et al. Production of alpha-alumina from black aluminum dross using NaOH leaching followed by calcination. JOM 2020 72(10):3358.
- [6] M. Beckmann. Recovery of aluminum and salt slag in Nordrhein-Westphalen. Aluminium, 1991 67(6):586.
- [7] 刘颖,张俊杰,张深根,等. 二次铝灰资源化研究进展.稀有金属,2023,48(2):277.
- [8] 唐杰. 拜耳法协同处理二次铝灰的基础理论及关键技术[D]. 中南大学,2023.
- [9] 李泽坤,李风亭. 二次铝灰资源化利用研究进展. 净水技术,2023,42(8):38.
- [10] 董良民,焦芬,刘维,等. 铝灰回收处理研究进展. 中南大学学报(自然科学版),2022,53(10):3791.
- [11] 李风亭,孔涛,李泽坤,等. 铝灰行业对传统混凝剂行业的冲击分析. 无机盐工业,2022,54(2):1.
- [12] H. Guo, J. Wang, X. Zhang, et al. Study on the extraction of aluminum from aluminum dross using alkali roasting and subsequent synthesis of mesoporous  $\gamma$ -alumina. Metallurgical and Materials Transactions B. 2018, 49(5):2906.
- [13] N.H. Jafari, T.D. Stark, R. Roper. Classification and reactivity of secondary aluminum production waste. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 2013,18(4):04014018.
- [14] 钟文,卢忠远,李军,等. 铝灰替代部分高铝矾土制备铝酸盐水泥熟料的研究. 水

泥, 2018(9):9.

- [15] 楼美善, 张学彦, 楼凯翔, 等. 工业铝灰作为铝质校正原料 在熟料煅烧中的应用. 水泥工程, 2022(1): 76.
- [16] M.Shinzato, R. Hypolito. Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. Waste Management, 2005, 25(1): 37.
- [17] P. Tsakiridis, P. Oustadakis, S.A. Leonardou. Black dross leached residue: An alternative raw material for Portland cement clinker. Waste and Biomass Valorization, 2014, 5: 973.
- [18] C. Dai, D. Apelian. Fabrication and characterization of aluminum dross containing mortar composites: Upcycling of a waste product. Journal of Sustainable Metallurgy, 2017, 3: 230.
- [19] U.A. Elinwa, E. Mbadike. The use of aluminum waste for concrete production. Journal of Asian Architecture and Building Engineering, 2011, 10(1): 217.
- [20] 徐晓虹, 熊碧玲, 吴建锋, 等. 废铝灰制备陶瓷清水砖的研究. 武汉理工大学学报, 2006, (05): 14.
- [21] C.T. Foo, M.A.M. Salleh, K.K. Ying, et al. Mineralogy and thermal expansion study of mullite-based ce-ramics synthesized from coal fly ash and aluminum dross industrial wastes. Ceramics International, 2019, 45(6): 7488.
- [22] M. Li, L. Zhang, C. Zhang, et al. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the physical properties and biocompatibility of  $\beta$ -SiAlON ceramics. Ceramics International, 2020, 46(15):23427.
- [23] W. Zhu, K. Wu, S. Zhang, et al. Zerowaste progress for the synthesis of high-purity  $\beta$ -sialon ceramics from secondary aluminum dross. Advanced Engineering Materials, 2021, 23(4):2001298
- [24] S.Y. Hu, D.Y. Wang, D. Hou, et al. Research on the preparation parameters and basic properties of premelted calcium aluminate slag prepared from secondary aluminum dross. Materials, 2021, 14(19):5885.
- [25] 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.
- [26] J.Z. SU, K. Lu, K. Lin, et al. A novel route to denitrify, recover chlorines and prepare pre-melted refine slag of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7) from secondary aluminum dross (SAD). Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, 2022,19(5):1203.
- [27] A.K. Tripathy, S. Mahalik, C.K. Sarangi, et al. A pyro-hydrometallurgical process for the recovery of alumina from waste aluminum dross. Minerals Engineering, 2019,137:181.
- [28] H. Lv, M.Z. Xie, L.T. Shi, et al. A novel green process for the synthesis of high-whiteness

and ultrafine. *Ceramics International*, 2022, 48(1):953.

- [29] 吴龙, 胡天麒, 郝以党. 铝灰综合利用工艺技术进展. *有色金属工程*, 2016, 6(6):5.
- [30] 杜志宝, 冯为民, 王辅强. 预熔型精炼渣, 中国发明专利, CN102115805A. 公告日期: 2011年7月6日.
- [31] 陈海龚, 李晓娜, 王俊, 等. 利用废铝灰生产铝酸钙的方法, 中国发明专利, CN101172635. 公告日期: 2008年5月7日.
- [32] R. Beheshti, S. Akhtar, R.E. Aune, Heat treatment of black dross for the production of a value added material-A preliminary study, EPD Congress 2012, TMS 2012 Annual Meeting and Exhibition. Orlando, Florida, USA. 2012:353.
- [33] 张延大. 合理利用资源生产铝酸钙精炼渣的研究. *中国非金属矿工业导刊*, 2012(5):19.
- [34] 刘万超, 刘中凯, 和新忠, 等. 一种二次铝灰无害化综合利用的方法, 中国发明专利, CN107555447A. 公告日期: 2018年1月9日.
- [35] 李占兵, 李会泉, 李少鹏, 等. 一种利用铝灰制备铝酸钙的方法, 中国发明专利, CN111977677A, 公告日期: 2020年11月23日.
- [36] 徐浩杰, 张元波, 苏子键, 等. 一种利用二次铝灰制备铝酸钙产品的方法, 中国发明专利, CN 113683108 A, 授权公告日期: 2021年11月23日.
- [37] 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, 中国发明专利, CN 114853460 B, 授权公告日期: 2023年05月26日.

## 二、主要工作过程

(一) 预研阶段。元禾泰盛公司和中国金属学会在特钢冶炼用预熔型铝酸钙产品及技术规范标准立项前便已开展了国内外危废资源化综合利用等文献梳理, 并针对性的与相关下游钢铁企业进行走访调



研，制定了标准编制的工作计划。

(二) 2023年5月~6月，中国金属学会标准化工作委员会给绿色制造标准领域的委员发出团体标准立项函审单，截止2023年6月30日，没有收到委员不赞成的表决态度。中国金属学会标准化工作委员会同意该团体标准立项。

(三) 2023年7月20日，中国金属学会发布《关于〈特殊钢冶炼用二次铝灰制预熔型铝酸钙产品〉、〈二次铝灰制备预熔型铝酸钙产品技术规范〉征集参与单位的通知》(金字[2023]134号)，广泛征集下属分会、会员单位及相关企业参与标准工作。

(四) 启动阶段。2024年2月6日，召开标准启动会，成立标准起草工作组，正式启动《二次铝灰制备预熔型铝酸钙产品技术规范》的编制工作。会议明确了标准的适用范围、标准主要框架内容，以及标准编制的时间节点、任务分工及工作方案等。会后，牵头编制单位根据启动会意见，修改完成《二次铝灰制备预熔型铝酸钙产品技术规范》编制大纲。

(五) 讨论阶段。2024年7月13日，标准编制组组织召开内部研讨会，对标准草案进行充分讨论，并根据生产和下游用户要求，对特殊钢冶炼用二次铝灰制预熔型铝酸钙产品相关的技术指标和要求进行了修改和完善。

拟于2024年8月，由中国金属学会将《二次铝灰制备预熔型铝酸钙技术规范》征求意见稿发到相关单位，并在“中国金属学会 团体标准信息管理系统”线上进行征集意见，待意见处理完毕后，预计9月

形成标准送审稿。

### 三、标准的制定原则

(一) 本标准在起草过程中主要按 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的要求编写。

(二) 标准主要技术指标选定，综合考虑了企业生产实际和使用情况，注重标准制定与技术创新、试验验证、产业推进、应用推广相结合，体现了技术标准的科学性、先进性、合理性和可操作性。

(三) 本标准在制定过程中，遵循“面向市场、服务产业、自主制定、适时推出”的原则，以及统一、协调、适用性和规范性的原则。

### 四、标准范围和主要技术内容说明

#### 4.1 关于适用范围

本标准规定了二次铝灰制备预熔型铝酸钙的术语和定义、工艺流程、原料和工艺技术要求、产品要求、贮存及运输要求、环境管理、健康与安全等内容。

本标准适用于利用高温熔融炉处理铝加工企业产生的二次铝灰制备炼钢用预熔型铝酸钙技术规范。

#### 4.2 关于术语和定义

1、二次铝灰（英文名为：Secondary aluminum dross）是对铝灰渣进行金属铝提取回收后的残渣。其中，铝灰渣是指电解铝制备、铝熔炼或废铝再生过程中产生的金属氧化物表皮、渣滓或熔渣层，以及从熔炉或其他铝熔体容器底部、内壁清理出的渣滓。

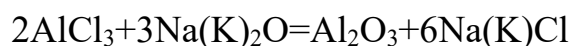
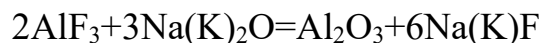
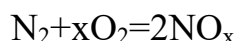
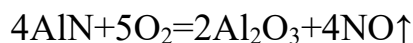
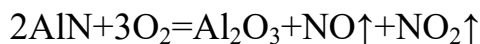
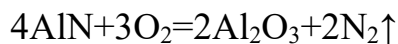
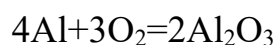
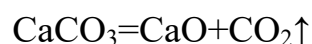
2、均化预处理（英文名为：Homogenization pretreatment）是指采

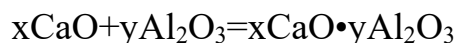
用机械搅拌方式对不同来源的二次铝灰进行混匀处理。

3、预熔型铝酸钙（英文名为：Pre-melted calcium-aluminate）是指由二次铝灰、富含氧化钙原料和少量熔剂经配料、混匀后，在高温条件下进行熔融，经冷却后形成富含铝酸钙产品。

#### 4.3 关于原理与工艺

1、方法原理。二次铝灰制备预熔型铝酸钙产品技术的方法原理为：均化预处理后的二次铝灰危险废物经与石灰石配料及混匀后，在连续卧式熔融炉内 1400~1560°C 的高温环境下发生共熔反应形成低熔点液态铝酸钙 ( $x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ )，并当熔融炉内液态铝酸钙液位超出炉尾出料口液位后，经溢流槽出料至链板机进行冷却成型，最终实现预熔型铝酸钙产品的连续化生产。其中，二次铝灰中 N、S、Cl、F 易挥发元素及 Hg、Cd、Pb 低熔点重金属元素随高温烟气经环保处理后排出；而 Cr、Ni、Cu 等重金属氧化物在重力作用下下沉富集，实现了二次铝灰清洁资源化利用。炉内主要反应原理如下式所示。





2、工艺流程。工艺流程如图 1 所示。采用机械搅拌方式对不同来源的二次铝灰进行均化预处理；根据制备的铝酸钙产品成分要求（参见 YB/T 4265），对均化预处理后二次铝灰、富含氧化钙原料和少量熔剂进行配料、混匀，并通过密封加料系统投入高温熔融炉，混合料在高温条件下发生反应生成液态铝酸钙；从炉体排出后，经冷却成型形成预熔型铝酸钙产品。过程中产生的废气经处理后达标排放，过程中产生的余热应予以回收和利用。

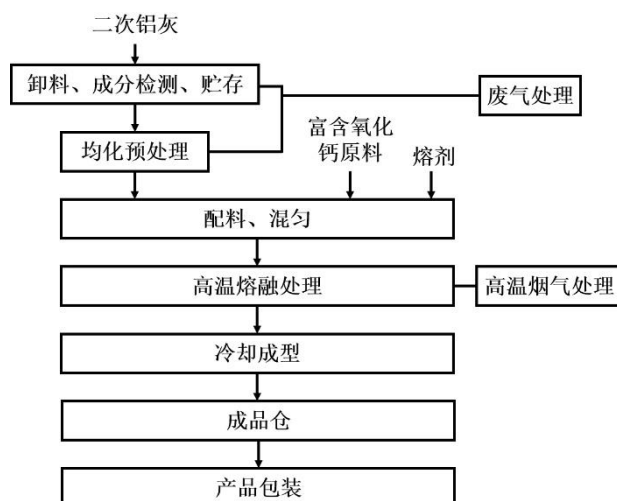


图 1 二次铝灰制备预熔型铝酸钙工艺流程图

#### 4.4 关于原料和工艺技术要求

##### 1、一般要求

1) 二次铝灰制备预熔型铝酸钙项目建设应符合国家有关法律法规和产业政策要求。

2) 高温熔融炉处理二次铝灰过程污染防治技术应满足 HJ 1091 的要求。

##### 2、原料要求

### 1) 二次铝灰的要求

二次铝灰处理企业在接受二次铝灰之前,应对其化学成分等进行检测,确定是否适合高温熔融炉处理,相关程序主要包括:

a) 了解二次铝灰产生的过程和工艺基本情况,掌握二次铝灰来源、主要成分和理化性能等特性。

b) 适用于高温熔融炉处理的二次铝灰一般要求:总铝(以铝单质及其化合物质量计)含量 $>70\%$ ,总铝含量的测定按 GB/T 6900 的规定执行;粒度宜 $<3\text{mm}$ 。

### 2) 富含氧化钙原料

富含氧化钙原料的要求为:氧化钙含量 $>90\%$ ,氧化钙含量的测定按 GB/T 5762 的规定执行。

## 3、设备

1) 二次铝灰制备预熔型铝酸钙的主要设备应包括配料混匀系统、供热系统、密封加料系统、高温熔融炉、冷却成型装备、废气处理系统和烟气处理系统。

2) 为保证二次铝灰处理的安全性,宜采用二次铝灰专用密封加料及贮存系统装置,一般应包括专用储料仓库、在线计量和废气处理系统等设备。

## 4、工艺参数

1) 应根据不同来源二次铝灰主要成分检测结果进行机械搅拌均化预处理,均化预处理后的二次铝灰的总铝含量(以铝单质及其化合物质量计) $\geq 75\%$ ;

- 2) 应根据预熔型铝酸钙产品牌号及成分要求确定入炉原料配比;
- 3) 高温熔融炉内熔渣温度应  $> 1500^{\circ}\text{C}$ 。

#### 4.5 关于产品要求

二次铝灰制备预熔型铝酸钙质量要求按 YB/T 4265 规定执行。

#### 4.6 关于贮存及运输要求

##### 1、二次铝灰的贮存

1) 二次铝灰应单独隔离、密封贮存，贮存期间产生的废气可采用负压抽至废气处理系统处理;

2) 二次铝灰贮存场所应设立警示标志，并按 HJ 1276 相关要求执行;

3) 二次铝灰贮存设施应具备防扬尘、防水、防渗（漏）等措施，相关贮存要求还应符合 GB 18597 相关规定。

2、二次铝灰的收集、运输、处理、处置等作业时，应采取措施防止散落和逸散。散落的物料应及时清扫收集，送至生产原料系统回用，同时还应符合 HJ 2025 和 JT 617 相关规定。

#### 4.7 关于环境管理

1、二次铝灰贮存、均化预处理生产设施应配备必要的废气处理、防止或降低噪声与粉尘处理等污染防治装置。污染排放应符合国家或相关地方标准要求。

2、二次铝灰的转移、贮存、运输、预处理应按照危险废物进行管理。

3、环境监测与管理规程按当地环境部门规定执行。

4、安全操作规程按 GB/T 12801 规定执行。

5、生产过程产生的有组织废气排放应符合 GB18484 规定要求，  
废水排放应符合 GB8978 规定要求。

6、其它污染物管理应符合国家或地方相关规定。

#### 4.8 关于健康与安全

1、生产过程应根据国家安全生产的法规进行安全生产评估，并制定安全生产管理制度、消防安全管理制度、事故管理制度。针对可能产生的可燃气体和有毒有害气体制定监测制度、监测方案和应急预案等。

2、应建立生产原料收集、贮存资料档案，保证其可追溯性；建立生产设施运行状况、设施维护和生产活动等的记录台账制度，记录应存档，保存期限五年；建立产品管理档案，记录产品质量、环境品质属性、产品销售等信息，保证其可追溯性。

#### 五、涉及专利情况

本标准不涉及专利问题。

#### 六、与现行相关法律、法规、规章及标准，特别是强制性标准的协调性

本标准的制定符合现行的国家法律、法规和满足现行强制性国家标准的要求。制定本标准时依据并引用了国内有关现行有效的标准，也不违背国内其它行业标准、法律、法规及强制性标准的有关规定。

#### 七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八、贯彻标准的要求和措施建议

根据我国标准性质的划分，建议将本标准作为推荐性标准，并建议本标准批准发布即实施。

九、废止现行相关标准的建议

无。

十、其它应予说明的事项。

无。

《二次铝灰制备预熔型铝酸钙技术规范》

团体标准起草工作组

2024年7月30日