

文章编号:1673-9981(2021)02-0186-05

铝型材污泥综合利用新进展^{*}

胡振斌^{1,2}, 唐维学², 潘湛昌¹, 吴建^{1,2}, 麦汝锋^{1,2}

1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006; 2. 广东省工业分析检测中心, 广东 广州 510650



摘要: 综述了铝型材污泥综合利用新进展. 着重介绍了以铝型材污泥为原料用于生产高附加值的化工产品, 同时对生产方法进行了对比, 分析其优势. 为铝型材厂工业污泥的综合利用提供参考, 也对其它行业固体废弃物的综合利用有一定的借鉴作用.

关键词: 铝型材污泥; 综合利用; 固体废弃物

中图分类号: X789

文献标识码: A

引文格式: 胡振斌, 唐维学, 潘湛昌, 等. 铝型材污泥综合利用新进展[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(2): 186-190.

HU Zhenbin, TANG Weixue, PAN Zhanchang, et al. New progress in comprehensive utilization of aluminum profile sludge[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(2): 186-190.

铝型材制品需进行表面处理, 目前国内外主要采用阳极氧化方法而获得 3~30 μm 厚的人工氧化膜^[1], 在进行脱脂、酸蚀、碱蚀、中和、阳极氧化、着色、封孔及喷涂前处理等工序时, 均会使用各种酸碱对表面处理而产生大量的废水, 废水经中和调节、絮凝沉淀及压滤后得到污泥, 待其进一步脱水后即含铝废渣. 经过检测废渣发现, 其主要成分是结晶不完整的氧化铝水合物, 其次是金属盐(铜、铁盐等), 另外还含有少量的对环境有害的铅、铬、汞、氟等化合物.

据统计, 国内平均生产 1 t 铝型材, 将产生约 100 kg 的综合废水污泥, 综合废水污泥率为 10% (含水率 80%~90%), 仅 2019 年全国铝型材产量高达 2×10^6 t, 预计我国铝型材产量还会随经济的日益发展继续增大, 因此污泥数量也会增加. 随着我国固体废弃物排放标准的提高, 各环保部门监管越来越全面, 使铝型材加工企业, 面临较大的环保压力. 如果不对其及时处理而任意堆放, 不仅占用大量

场地, 而且容易造成二次污染, 使得许多有用化学成分流失造成浪费, 所以合理地回收利用这部分固体废弃物, 变废为宝, 具有重要的环保意义.

1 铝型材污泥综合利用

1.1 铝型材污泥制备活性氧化铝材料

活性氧化铝是多孔性的固体物料, 具有很大的比表面积和孔容量, 吸附性能好, 热稳定性优良, 广泛用作各种行业中的吸附剂、脱水剂和催化剂及载体^[2].

吴任平等人^[3]以铝型材污泥为原料, 加入硝酸作为粘结剂, 通过湿法球磨、造粒、干燥、煅烧制备活性氧化铝. 该研究发现, 适当加入硝酸可以提高活性氧化铝的比表面积. 刘欣等人^[4]将铝型材污泥先用一定量浓度的盐酸溶解后, 再用 NaOH 溶液滴定控制溶液 pH 值, 制得铝酸钠溶液后再将二氧化碳气体通入到铝酸钠溶液中而制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体, 干燥

收稿日期: 2020-07-01

^{*} 基金项目: 广东省科学院创新能力建设专项项目 2018GDASCX-0114; 广东省科技计划项目 2016A040403089

作者简介: 胡振斌(1993-), 男, 湖南省衡阳市人, 硕士生

通讯作者: 唐维学(1968-), 男, 硕士, 教授级高级工程师, 电邮 1967304332@qq.com

后经煅烧处理,得到纯度为98%的 α - Al_2O_3 ,该氧化铝可作为精细陶瓷的工业原料.该研究在酸碱联合使用的基础上结合氧化铝生产方法,充分利用了污泥中含铝量高的特点,制备得到氧化铝.该研究与拜耳法生产氧化铝相比工艺更加简单、产量高,而且产业化成本不高,该工艺有较高的推广价值.

1.2 铝型材污泥制备钛酸铝材料

钛酸铝(Al_2TiO_5)陶瓷具有高达1860℃的熔点和接近零的热膨胀系数,是非常理想的耐高温、抗热震材料^[5-6].钛酸铝陶瓷可用作催化剂的高温多孔载体、高温窑炉内衬等,具有广阔的工业应用前景^[7-8].制备钛酸铝的方法有多种,液相法制备钛酸铝由于产率较低,所以局限于在实验室少量制备的阶段^[9],而固相法制备钛酸铝工艺简单,但能耗较高,而且难以制备高纯度的产品.工业上制备钛酸铝通常以 α - Al_2O_3 和 TiO_2 为原料,通过高温煅烧合成.但其局限性,易受原料品位的影响.由于铝型材污泥含铝量高,因此可作为高铝原料的替代品^[10].

Y. Shen等人^[11]以铝型材污泥和二氧化钛为主要原料经煅烧制备钛酸铝,该研究发现烧结温度对钛酸铝纯度有着较大影响.提高烧结温度可以提高钛酸铝的含量,当烧结温度1420℃时,钛酸铝的含量达到最大值,纯度为89.3%.随着烧结温度继续升高,生成的钛酸铝的含量反而下降,这可能是由于温度过高使生成的钛酸铝发生分解,而导致其含量下降.王成勇等人^[12]在上述研究的基础上,添加少量 ZrO_2 矿化剂,研究发现添加适量的 ZrO_2 可以提高钛酸铝含量,这可能是因为 ZrO_2 能与钛酸铝形成置换固溶体,能抑制其分解,提高热稳定性并增加含量.由此可见,铝型材污泥适合作为高铝原料替代品用于生产钛酸铝,并且可以通过添加矿化剂的方式提高铝型材污泥制得钛酸铝的含量.

1.3 铝型材污泥制备莫来石材料

莫来石为铝硅酸盐矿物,具有耐火度高、抗热震性、抗化学侵蚀性强及体积稳定性高等优点,是理想的高级耐火材料^[13].莫来石的性质与其纯度密切相关,纯度越高产品的性能越好.传统莫来石是由大多纯度不同的工业氧化铝和石英合成,成本非常高,合成温度约为1700℃左右^[14].所以在保证高纯度的基础上如何降低生产成本,就成为众多研究者研究的方向.

Chen Y. R.^[15]及陈永瑞^[16]等人,以铝型材厂污泥和叶蜡石为主要原料制备莫来石.Chen Y. R.探讨了 BaF_2 矿化剂对莫来石晶体的影响.研究表明:当 BaF_2 最佳用量为0.5%、煅烧温度为1550℃时,莫来石纯度为95.8%.陈永瑞探讨添加 TiO_2 矿化剂对莫来石形成的影响,研究表明最佳 TiO_2 矿化剂添加量为1.0%,莫来石纯度为98.5%.由此可见,矿化剂的选择对铝型材污泥制备莫来石纯度的影响较大,烧结莫来石的关键工艺是保证莫来石高纯度和高致密度,需要采用足够细的原料及1700℃以上的高温下烧结,以促进化学反应的完全^[17].许多天然原料和工业原料都可用来合成莫来石,不同原料的烧结温度、反应程度和产品纯度会有一定差别,上述以铝型材污泥及粘土、叶蜡石为主要原料,通过固相反应合成莫来石,与常规使用的工业氧化铝与石英烧结制得的莫来石相比,烧结温度低200℃左右,并且节约能源,具有显著的经济效益.

林生凤^[18]以铝型材污泥和煤矸石为原料,根据不同配比制样并烧成莫来石.煤矸石属于矿井的固体废弃物,产量较大,据不完全统计全国每年的煤矸石年产量大约2亿吨,这些煤矸石占用大量土地,对大气和水体造成严重污染,该研究一旦投产,极有可能解决煤矸石和铝型材污泥废弃物大量堆积的现实问题,为多种固体废弃物的综合利用变废为宝提供参考.

1.4 铝型材污泥制备水泥

硫铝酸盐水泥是特种水泥中的一种,早期强度高,有良好的抗冻、抗侵蚀、抗渗性能等,因此常被应用于一些特殊工程环境,如抢修与抢建工程、冬季施工等^[19].现在大多数企业生产的硫铝酸盐水泥,都是通过添加高品位的铝矾土及其它原料烧制而成.由于高品位铝矾土资源有限,而且价格较高,这使得硫铝酸盐水泥生产成本较高,因此寻找其它铝源制备硫铝酸盐水泥成为众多学者研究的课题.

李西中等人^[20]以铝型材污泥、脱硫石膏、低品位铝矾土等为原料,通过混料、磨细、煅烧制备硫铝酸钙水泥,该方法用于生产快硬42.5早强型和低碱度42.5硫铝酸盐水泥,所制备的水泥品质较好,既降低了生产成本,又减少水泥企业对高品质铝矾土资源的消耗,为水泥产业的发展开辟新的路径.Ewais^[21]利用铝污泥作为氧化铝和氧化钙的来源,并添加一些铝矿渣来制造铝酸钙水泥混合物,结果

表明:45%~50%的铝污泥、37.5%~41.25%的铝矿渣和12.5%~13.75%的氧化铝配制的水泥混合料烧制的水泥性能最优,并且符合国际标准规范要求,该研究大大减少了铝酸钙水泥对工业原料的需求,由于水泥需求量大,因此可以大量的消耗铝型材污泥,解决污泥大量填埋、堆放的问题。

1.5 铝型材污泥制备净水剂

聚合氯化铝(PAC)是一种净水材料,是一种分子量较大、电荷较高的无机高分子水处理药剂,通常是采用含铝的矿料(轻烧铝矾土、结巴铝、氢氧化铝、铝酸钙粉等)与盐酸反应来制备,对铝资源的消耗非常大^[22]。

张立果等人^[23]利用铝型材污泥含铝量高的特点,以铝型材污泥、氧化钙和盐酸等为主要原料来生产聚合氯化铝,采用芬顿试剂对铝型材厂污泥中的可溶性有机物进行分解,采用重金属离子捕捉剂对重金属离子进行沉淀去除。该工艺不仅可以减少铝资源的消耗,又能为企业带来额外的产出,同时还可以实现了资源的综合回收利用,符合国家可持续发展战略。刘细祥等人^[24]以铝型材污泥为原料,采用一步酸溶法制备聚合氯化铝,先用盐酸溶解污泥并提取其中的铝,探讨了反应时间、反应温度、盐酸浓度等因素对污泥中铝溶出的影响,通过单因素和正交实验,确定聚合氯化铝最佳制备工艺条件,并将自制聚合氯化铝处理实际工业造纸废水,实验结果表明:自制的聚合氯化铝用于处理造纸中段废水,COD去除率可达到28.9%。该研究为铝型材污泥制备聚合氯化铝工业化提供基础数据,以期为铝型材污泥的综合利用寻找一条新途径,实现以废治废的目的。

1.6 铝型材污泥的其它应用

铝型材污泥除了制备以上材料以外,还可以合成人造冰晶石、堇青石、耐火砖、超细硅酸铝、重金属吸附材料等。

广东省工业分析检测中心唐维学等人^[25]开发了一种利用铝型材污泥制备冰晶石的工艺,该工艺是在污泥中加入除杂药剂,通过控制溶液pH值等条件去除杂质,然后在溶液中加入一定量的氯化钠和氯化铝,调节反应温度、pH值、氯化钠用量,制备出含 Na_3AlF_6 的产物,将其沉淀、过滤、烘干,得到最终产品人造冰晶石。该工艺充分利用污泥中的铝和氟制备的人造冰晶石,质量达到国家标准,目前该

工艺已产业化,取得较好的经济效益。

堇青石材料热膨胀系数小,热稳定性好,一直受到冶金、化工、建材、环保及电子等行业的青睐^[26]。于岩等人^[27]以铝型材厂工业污泥、滑石粉和粘土为主要原料,通过球磨、塑造成块、干燥、高温烧结合成堇青石材料,该研究发现烧结时间在2~5 h范围内,堇青石含量随着烧结时间的延长而增加。这可能是由于固相反应与烧结时间有关,时间越长反应物扩散到界面的数量增加,反应产生的产物越多。但当烧结时间继续延长,产物层增厚,反应物扩散至界面的阻力增加,开始阻碍固相反应进行,与此同时形成的液相显著增加,使反应形成的少量堇青石分解,所以当烧结时间在5~6 h时堇青石含量开始降低。实验结果表明:烧结5 h为最佳反应时间,其对应的堇青石含量最高达到88%。由此可见,烧结时间是影响铝型材污泥制备堇青石的关键因素,该研究为铝型材污泥制备堇青石工业化提供基础数据。

张燕等人^[28]开发了一种以铝型材污泥、煤矸石、粉煤灰、废石膏等固体废弃物为原料制耐火砖的方法,该方法制备的耐火砖具备优良的性能指标:显气孔率14%~20%、体积密度3.0~3.5 g/cm³、常温耐压强度150~230 MPa、高温抗折强度50~70 MPa,具有较好的抗热震性和耐腐蚀的能力。该耐火砖生产工艺简单,可以大规模地利用各种工业固体废弃物,大大降低了耐火砖的制造成本,减少了环境污染,化害为利,是一个固废综合利用的典例。

蒋银峰等人^[29]发明了一种以铝厂污泥制备超细硅酸铝的方法,该方法是将铝厂污泥与浓硫酸溶液反应,经压滤得硫酸铝溶液,然后加入碱金属氯化物和碱土金属氯化物,保温沉化,再经烘干、灼烧、粉碎,最终得到超细硅酸铝产品。该方法原料易得、工艺操作简单,可广泛用于涂料、塑料、橡胶、印染、造纸等行业。

于岩等人^[30]利用铝型材污泥发明了一种新型吸附一生长水相重金属吸附材料,该发明是将预处理好的铝型材污泥、牡蛎壳粉、硅微粉及石墨粉进行球磨混合,待混合均匀,经造粒、陈腐后进行成型,烧结后与磷酸溶液进行水热反应,然后烘干,即得到吸附一生长水相重金属吸附材料。利用铝型材污泥及铁合金冶炼厂产生的硅微粉、农贸市场的牡蛎等废弃资源为原料,研制出能稳定吸附水相中重金属离子的吸附材料,解决重金属水污染问题,而且以废治污,合理地实现了废物利用,其制备方法简单且易推

广,可促进社会环境的持续可协调发展。

2 结 语

铝型材加工污泥资源化利用对于铝型材行业发展有着十分重要的意义,铝型材污泥粒径超细、活性高、烧结温度低,可节约能源、降低生产成本,具有显著的经济和环保效益。但由于铝型材污泥成分多而杂,给后续资源化利用带来较大技术挑战。因此,采用对不同车间产出的污泥进行分类处理的方法可解决该问题。将铝材碱洗产生的污泥,用于生产氢氧化铝、氧化铝、水泥原材料产品;将阳极氧化工序产生污泥,用于生产硫酸铝,作工业净水剂;将模具脱铝过程产生的污泥,回收利用生产氢氧化铝和硫酸铝产品;行业制定利用污泥生产的废物综合再生利用产品专用质量标准,规范综合利用和应用市场。

参考文献:

- [1] 于岩. 铝型材厂工业污泥综合利用的基础研究[D]. 福州:福州大学,2006.
- [2] 王丽萍,郭昭华,池君洲,等. 氧化铝多用途开发研究进展[J]. 无机盐工业,2015,47(6):11-15.
- [3] 吴任平,阮玉忠,于岩. 利用铝型材厂污泥和硝酸研制的活性氧化铝比表面与孔结构研究[J]. 硅酸盐通报,2005(6):46-49.
- [4] 刘欣,司文元,裴小苗,等. 工业污泥制备氧化铝的实验研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2007(1):71-73.
- [5] TAMÁS K, ILDIKÓ K. Effect of additives on the properties of Al_2TiO_5 ceramics [J]. Materials Science Forum, 2003, 414/415:117-120.
- [6] FISCHER R X, SCHNEIDER H. Crystal chemistry of borates and borosilicates with mullite-type structures: A review[J]. European Journal of Mineralogy, 2008, 20(5):917-933.
- [7] BUENO S, CARMEN B. Layered materials with high strength and flaw tolerance based on alumina and aluminium titanate[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2-3):1455-1462.
- [8] 李秋玲. 超细莫来石粉体制备及其在钛酸铝复合陶瓷中的应用研究[D]. 广州:华南理工大学,2018.
- [9] ALESSANDRO M. Crystallization of Al_2O_3 - TiO_2 sol-gel systems[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1999,107(10):891-894.
- [10] 沈阳,阮玉忠,于岩,等. 氧化钒对钛酸铝材料结构及性能的影响[J]. 材料热处理学报,2008(5):69-71.
- [11] SHEN Y, RUAN Y Z, YU Y, et al. Synthesis of aluminium titanate ceramics from waste sludge of aluminium factory [J]. Key Engineering Materials, 2008, 368-372(2):1538-1540.
- [12] 王成勇,阮玉忠,于岩. ZrO_2 矿化剂对钛酸铝材料结构与性能的影响[J]. 硅酸盐通报,2008(5):1028-1031.
- [13] 刘雅君,张欣,宋和付,等. 煤系高岭土合成莫来石的研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2011(3):23-25.
- [14] 张银凤,王时晨,胡永莉,等. 莫来石陶瓷材料的烧结机理研究[J]. 湖北理工学院学报,2018,34(6):36-39.
- [15] CHEN Y R, RUAN Y Z, ZEN G, et al. Effects of BaF_2 on preparing mullite with sludge from the aluminum profile factory and pyrophyllite[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2010, 29(11):1697-1701.
- [16] 陈永瑞,阮玉忠,曾景旭,等. TiO_2 对用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石材料的影响[J]. 硅酸盐通报,2010,29(3):666-669.
- [17] 王蕊宁. 莫来石-尖晶石高温材料的制备与性能研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2005.
- [18] 林生凤. 煤矸石及铝型材厂污泥合成莫来石的试验研究[J]. 福建建设科技,2014(4):53-54.
- [19] 娄玉科. 硫铝酸盐水泥熟料中的碱及其对水泥性能的影响[D]. 济南:济南大学,2018.
- [20] 李西中,梁攀力,耿敏生,等. 一种用铝型材污泥生产硫铝酸盐水泥的工艺及方法:中国,CN105669058A [P]. 2016-06-15.
- [21] EWAIS E M M, KHALIL N M, AMIN M S, et al. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement[J]. Ceramics International, 2009, 35(8):3381-3388.
- [22] 钱春岚. 聚合氯化铝对污水处理的研究[J]. 资源节约与环保,2015(8):61-62.
- [23] 张立果,杨宇,张德,等. 一种利用铝型材厂污泥制备聚合氯化铝的方法:中国,CN106277085A [P]. 2017-01-04.
- [24] 刘细祥,吴启琳,史兵方,等. 利用铝型材厂废铝渣制备聚合氯化铝的研究[J]. 无机盐工业,2014,46(4):53-55.
- [25] 唐维学,叶富华,杨改霞. 铝型材厂含氟废水的除氟工艺研究[J]. 工业水处理,2000(10):19-20.
- [26] 李俊. 低膨胀堇青石陶瓷材料的合成与应用研究[D]. 景德镇:景德镇陶瓷大学,2016.
- [27] 于岩,阮玉忠,吴任平,等. 反应温度与时间对铝型材厂工业污泥合成堇青石材料的得率与晶相结构影响[J]. 结构化学,2004(8):946-951.

- [28] 张燕,肖红飞,陈春鸣,等. 一种工业固体废弃物制耐火砖及其制备方法:中国,CN105254313A[P]. 2016-01-20.
- [29] 蒋银峰,王桂玉,李娜,郑晓冬. 一种利用含铝污泥制备超细硅酸铝的方法:中国,CN104760967A[P]. 2015-07-08.
- [30] 于岩,何亚军,李杰,等. 一种吸附-生长水相重金属吸附材料及其制备方法和应用:中国,CN104607147A[P]. 2015-05-13.

New progress in comprehensive utilization of aluminum profile sludge

HU Zhenbin^{1,2}, TANG Weixue², PAN Zhanchang¹, WU Jian^{1,2}, MAI Rufeng^{1,2}

1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Industrial Analysis and Testing Center, Guangzhou 510650, China

Abstract: The new progress of comprehensive utilization of aluminum profile sludge is reviewed. It is focused on the current use of aluminum profile sludge as a raw material for the production of high value-added chemical products. At the same time, the production methods are compared and their advantages are analyzed. It provides a reference for the comprehensive utilization of industrial sludge from aluminum profile plants, and also has a certain reference for the comprehensive utilization of solid waste in other industries.

Key words: aluminum profile sludge; comprehensive utilization; solid waste