

铝材工业废渣向陶瓷制备材料转换的技术

唐曙光,王兴波

佛山科学技术学院机械与电气工程学院,广东 佛山 528000

摘要:结合佛山地区部分铝型材制造企业的生产工艺,采用在不同温度下对铝型材制造产生的废渣进行焙烧的方法,研究了佛山地区铝型材废渣转换为其他工业原料的途径.结果表明:在300℃和1000℃温度下废渣转换成高品位的氢氧化铝和氧化铝,成为固体灭火剂和陶瓷制备的工业原料.设计了一种移动车载焙烧转炉原型,以实现储运过程中将废渣转换为陶瓷制备材料.鉴于佛山地区存在大量铝型材制造企业与陶瓷制造企业,研究对于铝型材工业废渣的循环经济利用具有参考价值.

关键词:铝材;废渣;焙烧;陶瓷;循环经济

中图分类号:TF046.2;TG146.2

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.06.000

0 引言

铝型材产品经过表面清洗(除油脱脂、除氧化皮)后、抛光、保护、封孔才能交付使用.在清洗过程中会产生工业废料(化学废料,铝材行业内称为废渣).根据对佛山高明地区一些铝型材生产企业的调查统计,一个年产量为20 000 t的铝型材生产企业,年产的废渣量为6 500 t,即每清洗3.3 t铝材便可产生1 t工业废渣.图1某企业的废渣出口场景照片.



图1 高明某铝型材企业日产的废渣

Fig.1 Waste residue produced per day by an aluminum-section producer in Gaoming District, Foshan

我国是铝型材生产制造的大国.据统计,2012年我国铝型材产销量达到约1 440万t^[1].佛山是

中国铝型材生产制造产业集中地.据《大沥铝材商务网》(<http://www.dalilvcai.com>)披露,截至2010年10月,佛山地区的铝型材加工企业有200多家^[2],生产量超过全省产量的60%、超过全国产量的40%.据此计算,佛山地区2012年铝材产量将达到500多万t.按照每3.3t产品产生1t废渣的统计数据,2012年,佛山地区将产生超过100万t的工业废渣.推算到广东、全国分别为290万t、436万t.铝材工业废渣富含化学物质,既是宝又是害.其宝在于可从其中回收有用的工业原料,其害在于它对环境的污染.因此,如何处理这些废渣一直是困扰环保部门和铝材生产企业的问题.许多专业技术人员都探讨了解决方案.如文献[3]的作者提出了烧铸成型后提炼硫酸铝的方法,文献[4]介绍了利用工业含铝废渣生产高效水处理剂聚合氯化铝的研究,文献[5]—[11]介绍了更多的处理方法.但是,鉴于铝型材生产企业在生产工艺上的差别,目前没有通用的解决方案.以至于佛山市环保局甚至发出了“不宜再发展铝型材”的呼吁^[12].一些生产企业干脆按照每吨几十元钱的价格,请人运输到外地处理.

2012年2月,经高明区经促局中小企业科介绍,佛山科学技术学院王兴波教授等人深入高明

收稿日期:2014-03-04

基金项目:国家星火计划项目(2013GA780052);广东省工业攻关项目(2012B010600018);广东省数控一代机械产品创新应用示范工程专项资金项目(2012B011300068);佛山市科技发展专项资金项目(2011AA100021);佛山市产学研项目(2012HC100131);佛山科技创新平台项目(2013AG10007);禅城区产学研项目(2012B1011、2013B1018);禅城区科技计划项目(2013A1021)

作者简介:唐曙光(1968-),男,湖南东安人,实验师.研究方向:机械加工、热处理及液压传动相关的教学、科研与实验.

区对一些铝型材生产厂家工业废渣处理的问题进行了调研. 经过取样、分析和一系列实验, 发现高明地区铝材废渣的主要成分是水和高岭土. 于是开展了循环利用的试验. 试验证明佛山地区大部分废渣在不同温度和时间进行焙烧, 可分别产生固体阻燃剂、高含量氧化铝, 成为消防、陶瓷行业的工业原料. 下面介绍试验及分析过程和转换方案.

1 铝材废渣的分析与实验

为厘清铝材废渣的化学成分及其作用, 课题组分别采用了对废渣进行直接化学分析、焙烧后

分析, 最终确定了废渣的毛料及其焙烧后的主要物质组成.

1.1 分析与实验过程

1.1.1 毛料分析 铝型材废渣的毛料是灰白色泥状物质. 经取样后, 放在阳光充足和通风好的开阔地带自然风干. 一周后, 毛料颜色或因氧化原因变为灰色, 但水分消失不多. 整个样本仍然处在泥状. 初步断定样本所含自然游离水较少、附着水或结晶水较多. 取出 300 g 样品直接按照 GB/T4734-1996, GB/T16537-2010 进行化学分析, 得到分析数据如表 1 所示.

表 1 铝型材废渣样品直接分析的数据

Table 1 First hand analytical data from waste residue of aluminum section										%
成 分 名 称										
灼减/ 1 025 ℃	三氧化二铝 Al ₂ O ₃	二氧化硅 SiO ₂	三氧化二铁 Fe ₂ O ₃	氧化钙 CaO	氧化镁 MgO	氧化钾 K ₂ O	氧化钠 Na ₂ O	二氧化钛 TiO ₂	二氧化锆(钪) Zr(Hf)O ₂	
质量 分数	33.89	54.68	0.68	0.16	0.36	0.21	0.02	0.58	<0.01	<0.01
成 分 名 称										
氧化锂 Li ₂ O	一氧化铅 PbO	氧化锌 ZnO	一氧化镍 NiO	一氧化锰 MnO	氧化锶 SrO	三氧化二铬 Cr ₂ O ₃	三氧化硫 SO ₃	五氧化二磷 P ₂ O ₅	三氧化二硼 B ₂ O ₃	
质量 分数	<0.01	<0.01	0.02	0.72	<0.01	<0.01	0.02	7.76	0.65	0.10

1.1.2 焙烧实验 取三组相同质量(300 g)的样本, 另外三组分别在 100 ℃、300 ℃、1 000 ℃温度下焙烧. 焙烧后, 发现废渣物质的颜色发生了变化, 物质质量分数也发生了变化. 具体数据如表 2~5 所示.

表 2 铝型材废渣经不同温度焙烧后的颜色变化
Table 2 Color variation of aluminium-section waste residue after calcination under different temperature

序号	温度/℃	结果物态	结果颜色
1	100	胶状固态	淡灰色
2	300	胶状固态	浅灰色
3	1 000	粉末	浅白色

表 3 铝型材废渣样品 100 ℃焙烧后分析数据

Table 3 Analytical data of aluminium-section waste residue after calcinations under 100 ℃										%
成 分 名 称										
灼减/ 1 025 ℃	三氧化二铝 Al ₂ O ₃	二氧化硅 SiO ₂	三氧化二铁 Fe ₂ O ₃	氧化钙 CaO	氧化镁 MgO	氧化钾 K ₂ O	氧化钠 Na ₂ O	二氧化钛 TiO ₂	二氧化锆(钪) Zr(Hf)O ₂	
质量 分数	33.01	55.80	0.73	0.14	0.54	0.22	0.03	0.66	0.02	<0.01
成 分 名 称										
氧化锂 Li ₂ O	一氧化铅 PbO	氧化锌 ZnO	氧化镉 CdO	一氧化锰 MnO	氧化锶 SrO	三氧化二铬 Cr ₂ O ₃	三氧化硫 SO ₃	五氧化二磷 P ₂ O ₅	三氧化二硼 B ₂ O ₃	
质量 分数	<0.01	0.04	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	8.02	0.66	0.10

表 4 铝型材废渣样品 300 ℃焙烧后分析数据										
Table 4 Analytical data of aluminium-section waste residue samples after calcination under 300 ℃										%
成 分 名 称										
灼减/ 1 025 ℃	三氧化二铝 Al ₂ O ₃	二氧化硅 SiO ₂	三氧化二铁 Fe ₂ O ₃	氧化钙 CaO	氧化镁 MgO	氧化钾 K ₂ O	氧化钠 Na ₂ O	二氧化钛 TiO ₂	二氧化锆(铪) Zr(Hf)O ₂	
质量 分数	21.54	64.55	0.68	0.19	0.46	0.22	0.03	0.75	<0.01	<0.01
成 分 名 称										
氧化锂 Li ₂ O	一氧化铅 PbO	氧化锌 ZnO	一氧化镍 NiO	一氧化锰 MnO	氧化锶 SrO	三氧化二铬 Cr ₂ O ₃	三氧化硫 SO ₃	五氧化二磷 P ₂ O ₅	三氧化二硼 B ₂ O ₃	
质量 分数	<0.01	<0.01	0.02	0.88	<0.01	<0.01	<0.01	9.24	1.04	<0.01

表 5 铝型材废渣样品 1 000 ℃焙烧后分析数据										
Table 5 Analytical data of aluminium-section waste residue samples after calcination under 1 000 ℃										%
成 分 名 称										
灼减/ 1 025 ℃	三氧化二铝 Al ₂ O ₃	二氧化硅 SiO ₂	三氧化二铁 Fe ₂ O ₃	氧化钙 CaO	氧化镁 MgO	氧化钾 K ₂ O	氧化钠 Na ₂ O	二氧化钛 TiO ₂	二氧化锆(铪) Zr(Hf)O ₂	
质量 分数	2.5	90.28	0.98	0.22	0.86	0.31	0.02	0.96	<0.01	<0.01
成 分 名 称										
氧化锂 Li ₂ O	一氧化铅 PbO	氧化锌 ZnO	一氧化镍 NiO	一氧化锰 MnO	氧化锶 SrO	三氧化二铬 Cr ₂ O ₃	三氧化硫 SO ₃	五氧化二磷 P ₂ O ₅	三氧化二硼 B ₂ O ₃	
质量 分数	<0.01	<0.01	0.03	1.18	<0.01	<0.01	0.02	1.70	0.61	0.10

1.1.3 氢氧化铝测定实验 取经 100 ℃、300 ℃焙烧后的胶状固态物质各 100 g,按照 YS/T 534.5-2007 标准采用滴定法进行氢氧化铝测定,结果如表 6 所示.

表 6 废渣经低温焙烧后经滴定法测定的数据

Table 6 Aluminium hydroxide in waste residue after low temperature calcination

序号	焙烧温度/℃	氢氧化铝质量分数/%
1	100	87.556
2	300	94.437

1.2 实验结果

表 1 给出的分析数据表明,高明区铝型材生产厂家(部分)工业废渣的物相组成主要是附着水或结晶水占 33.89%、氧化铝(Al₂O₃)占 54.68%与硫酸盐占 7.76%.有害物质(Cr₂O₃)占 0.02%(未超标).表 3、表 4 的数据表明,经低温焙烧后,去除了废渣中的部分附着水或结晶水,其物相组成中的氧化铝与硫酸盐的含量比例增加,三氧化二铬的比例保持不变.结合表 2、表 6 的数据,可以

断定,废渣的主要成分是氢氧化铝,另有少许硫酸盐以及极少量的其他物质.根据表 2 的数据以及氢氧化铝的性质可以断定,废渣经 1 000 ℃焙烧后的主要成分是氧化铝和少许硫酸盐以及极少量的其他物质,其中氧化铝的质量分数超过 90%.

2 铝材废渣应用于陶瓷地砖制备原料

前述分析实验结果表明,经高温焙烧后,高明区铝型材生产厂家(部分)工业废渣可转化为高含量氧化铝及少许和硫酸盐的混合物.由于氧化铝是制作陶瓷、地砖等建材用品的主要原材料,佛山又是中国陶瓷产业的主要产地,故产生了将这些废渣转换成佛山陶瓷、瓷砖制备材料的想法并进行了相应的工作.

2.1 实验室试制

取 5 000 g 样品经 900 ℃焙烧后,交与鹰牌陶瓷在窑炉进行制件实验.鹰牌陶瓷经按照陶瓷地砖实验标准,制作了三块饼状样本入炉烧制.烧制的样品如图 2 所示,分析结果如表 7 所示.结果表明,所烧制制件完全符合地砖的企业标准.



图 2 鹰牌陶瓷试制的瓷砖样品

Fig. 2 Tile samples trial-produced by Eagle Brand Ceramics

表 7 废渣在窑炉烧制的实验结果

Table 7 Mohs' hardness scale and whiteness of waste residue after calcination in furnace

序号	莫氏硬度值	白度
1	7	7
2	7	7
3	7	8

2.2 工业生产试验

基于实验室的试制结果,决定进行工业生产实验.根据前期对焙烧品分析化验的结果,选择了一款厕所地砖和一款外廊墙砖作为实验对象.分别从佛山高明某铝型材厂家收集废渣 5 t,经 GME 硅钼棒高温箱式电阻炉(该炉焙烧温度可达 1 700 ℃)焙烧处理后,得到约 1.2 t 白色粉末状材料,如图 3 所示.



图 3 废渣经高温焙烧出的白色粉末

Fig. 3 White powder of waste residue produced by high temperature calcination

基于前述分析化验结果,直接用于制件.经配料、模压、饰纹、上釉后再烧制、打磨,得到的 2 款产品,样品如图 4 所示.

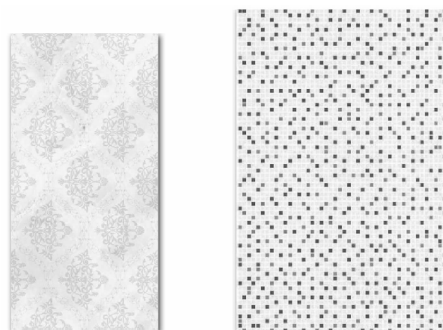


图 4 试制的瓷砖样品

Fig. 4 Trial-produced tile samples

经企业检验中心检验,产品完全符合国家标准 4100-2006.考虑上述生产过程的配料、饰纹、上釉及烧制打磨等属于陶瓷制备工艺过程并涉及到企业生产的工艺秘密.这里不再赘述.

3 废料再利用的途径及实现方法

3.1 废料再利用的思路

前述多种实验结果表明以下事实:

(1)高明地区部分铝型材制造工艺产生的工业废渣可以转换为本地的陶瓷产业原材料;

(2)鉴于这种废渣在 1 000 ℃温度时大量脱水形成固体粉末,它也可以经低温焙烧后直接制作固体阻燃剂.事实上,工业所使用固体阻燃剂的主要成分是氢氧化铝 $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$.

(3)根据氧化铝的化学性质,进一步焙烧超过 1 100 ℃,即可得到氧化铝材料,可作为生产铝的原料.

为此,设计了 2 种基于焙烧炉实施转换,其中一种为基于垃圾焚烧的固定窑炉,已经申请国家专利,详见文献[13].以下介绍另外一种移动方式的车载焙烧转炉.

3.2 一种移动方式的车载废渣焙烧转炉

本款移动方式的车载焙烧转炉,主要参考混凝土搅拌运输车的结构作业过程并在其基础上增加了鼓风、喷油、排气、排水部分.图 5 是该转炉的外形结构布局.从图 5 中可以看出,整个车载回收转炉分为以下几个大部分:

载车:采用国内生产的 3 轴载重卡车.

燃烧转炉:体积为 3.5 m³,有效使用容积为 2.2~2.5 m³.

转炉动力系统:电机及其驱动轮系.

转炉支架:钢结构支架.

鼓风机系统:由燃气轮机多级压气机,采用大面积、向前、矩形进气口。

废气过滤排放系统:排气方向斜向上,过滤系统主要过滤粉状物或颗粒。

废水收集箱:用于收集处理后的废水,容积为 1 m^3 。

原料与成品装卸系统:进料出料系统。

油箱及喷油系统:由4个燃油油箱及燃油喷射系统组成,邮箱总容量为1000 L。

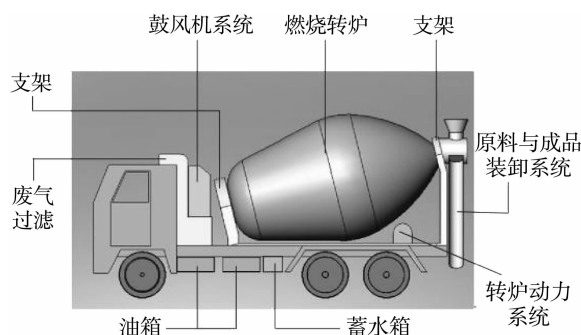


图5 车载工业废渣回收回转炉外形结构布局

Fig. 5 Appearance and configuration of vehicle-mounted recycle-rotary furnace for industrial waste residue

该移动车载焙烧转炉的工作原理是这样的:铝型材废渣经入料口进入炉膛,达到规定载荷后关闭入料口;汽车发动驶向目的地(陶瓷生产厂家),同时启动转炉转动驱动电机系统开启转炉的转动。鼓风机系统开始向炉膛鼓风同时喷油系统向炉膛喷射雾状燃油,点火器点火开始燃烧燃油,由此加热废渣。在整个车辆行驶过程中,转炉循环转动、燃油不间断燃烧以保持焙烧的过程,间歇启动废气过滤排放系统以及废水收集箱处理废气废水以保持环境干净。废渣处理到规定的标准后,汽车停在泄料台,打开出料口泄出陶瓷制备初级材料,再实现第二次装料处理的循环。

由于该移动焙烧转炉的详细设计涉及到大量的机械专业数据且超出本文范围,这里不再赘述。该车已经由佛山某企业经改装试制出样车,如图6所示。但由于涉及到交管、上牌、环评等行政许可问题,目前仅在工业园区内部试运行,达到预期效果。



图6 车载工业废渣回收回转炉样车

Fig. 6 Prototypes for vehicle-mounted recycle-rotary furnace for industrial waste residue

4 结 语

佛山地区拥有全国最大的建筑陶瓷生产基地,也拥有全国最大的铝型材生产基地。通过对高明地区部分铝型材生产企业产生废渣的分析与实验得到如下结果:

a. 工业废渣的主要成分是氢氧化铝、硫酸盐与附着水或结晶水。

b. 经 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧后去除部分附着水,废渣转换成以氢氧化铝为主的固态胶状物质,可作为工业阻燃剂。

c. 经 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,废渣转换成以氧化铝为主的白色粉末,可作为生产制造建筑陶瓷的原材料。

d. 采用专门的转换装备,易于将废渣转换成有价值的工业原料。

由此可见,佛山地区大量的铝型材生产企业与陶瓷制备企业之间存在一定的循环经济结构,具有很大的发展空间。本文所给的方法,为二者之间的结合和互惠提供了参考,有益于佛山地区经济发展。

致 谢

本文研究工作得到了国家星火计划项目(2013GA780052)、广东省工业攻关项目(2012B010600018)、广东省数控一代机械产品创新应用示范工程专项资金项目(2012B011300068)、佛山市科技发展专项资金项目(2011AA100021)、佛山市产学研项目(2012HC100131)、佛山科技创新平台项目(2013AG10007)、禅城区产学研项目(2012B1011)、(2013B1018)、禅城区科技计划项目(2013A1021)等的支持。在此对相关部门和人员一并表示感谢!

参考文献:

- [1] 大沥铝材商务网. 佛山市铝型材产业发展现状[EB/OL]. <http://www.dalilvcai.com/news/show-html-itemid-13.html>. [2010-02-28].
<http://www.dalilvcai.com/>, The development status of aluminium profile industry in Foshan [EB/OL]. <http://www.dalilvcai.com/news/show-html-itemid-13.html>. [2010-02-28].
- [2] 中铝网. 中国铝型材行业发展现状及存在的问题[EB/OL]. <http://news.cnal.com/industry/2010/08-31/1283245065192675.html>. [2010-09-09 14:03:10].
<http://www.cnal.com/>, The development status and existing problems of aluminium profile industry in China

- [EB/OL]. <http://news.cnal.com/industry/2010/08-31/1283245065192675.html>. [2010-09-09, 14:03:10].
- [3] 付志强. 铝型材表面碱蚀处理废渣的回收利用[J]. 有色金属加工, 2002, 31(5): 30-31.
FU Zhi-qiang. Recovery processing of alkaline etching slug muck stemmed from aluminum profiles surface pretreatment[J]. Nonferrous Metals Processing, 2002, 31(5): 30-31. (in Chinese)
- [4] 张汉杰. 利用工业含铝废渣生产高效水处理剂聚合氯化铝[J]. 化学工业与工程技术, 2006, 27(3): 21-22.
ZHANG Han-jie. Producing polyaluminium chloride as High-effective water treatment agent by industrial aluminiferous waste slag[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2006, 27(3): 21-22. (in Chinese)
- [5] 钟明峰, 苏达根, 张志杰, 等. 铝型材生产废水废渣的处理与综合利用[J]. 广州化工, 2007, 35(6): 51-53.
ZHONG Ming-feng, SU Da-gen, ZHANG Zhi-jie, et al. Treatment and comprehensive utilization of wastewater and residue in aluminium profile surface [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2007, 35(6): 51-53. (in Chinese)
- [6] 张小琴, 唐维学, 林义民, 等. 铝型材废渣综合利用技术研究进展[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(4): 332-334.
ZHANG Xiao-qin, TANG Wei-xue, LIN Yi-min, et al. Research progress in comprehensive utilization of residue in aluminium profile surface treatment [J]. Materials Research and Application, 2008, 2(4): 332-334. (in Chinese)
- [7] 罗绍鸣. 铝型材行业表面处理生产过程中“典型工业固体废物”的调查[J]. 广东化工, 2010, 37(6): 113-115.
LUO Shao-ming. Research on typical industrial solid waste in aluminum surface treatment industry [J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(6): 113-115. (in Chinese)
- [8] 李娜, 向浩, 鲁义军, 等. 聚合氯化铝生产废渣的处理与利用[J]. 化工学报, 2011, 62(5): 1441-1447.
LI Na, XIANG Hao, LU Yijun, et al. Treatment and utilization of waste residue produced from polyaluminium chloride process [J]. CIESC Journal, 2011, 62(5): 1441-1447. (in Chinese)
- [9] CHEN Dai. Development of aluminum dross-based material for engineering application[D]. Master Thesis, BR: Worcester Polytechnic Institute, 2012.
- [10] Gabrielle Gaustad, Elsa Olivetti, Randolph Kirchainb. Improving aluminum recycling: A Survey Of Sorting And Impurity Removal technologies [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2012(58): 79-87.
- [11] KONYA R S, ZITTE L F, UGWULOR Q N. Characterization of wastes and their recycling potentials; A Case Study Of East-West Road, Port Harcourt [J]. Journal of Application Science & Environmental Managements, 2013, 17(2): 233-238.
- [12] 贾抒. 佛山环保局: 不宜再发展铝型材[N]. 南方日报 (FC03 版), 2011-11-01.
JIA Yu. Foshan environmental protection agency announced it is not encouraged to develop aluminium profile industry [N]. Nanfang Daily (FC03), 2011-11-01. (in Chinese)
- [13] 唐曙光, 王兴波. 一种焚烧炉. 201310750485. 1[P]. 2013-12-30.
Tang Shuguang, Wang Xingbo. A Type of Incinerator. 201310750485. 1[P]. 2013-12-30. (in Chinese)

Technology of converting industrial wastes of aluminum-section producers to ceramic raw materials

TANG Shu-guang, WANG Xing-bo

Mechatronics and electronic engineering school Foshan University, Foshan 528000, China

Abstract: Based on the manufacturing process of aluminum section in Foshan area, we investigated the method of converting the industrial wastes produced by manufacturers of aluminum sections to the raw material of other industrial usages by burning the wastes in different temperatures. The result shows that the wastes burnt under the temperatures of 300 °C and 1 000 °C are turned high-graded aluminum hydroxide and alumina, which can be used as raw materials of making solid fire extinguishing agent and ceramics. A prototype of a mobile converter was also designed to convert the wastes to the raw ceramics materials during their transportation. It provides a reference to recycling economics in Foshan area in term of a vast existence of manufacturers of aluminum section and producers of ceramics in the area.

Key words: aluminum; waste; burn; ceramics; recycling economics

本文编辑: 陈小平