

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.010



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



铝灰资源化制备混凝剂研究进展

郑怀礼, 张威震, 刘霜, 孙强, 江欣承, 丁魏

(重庆大学环境与生态学院, 重庆 400045)

摘要: 二次资源的有效利用和环境污染的防治逐渐成为关注焦点。作为一种潜在的二次资源, 铝灰具有丰富的储量和利用潜力, 其资源化利用备受关注。制备水处理混凝剂, 不仅有利于节约资源、降低成本, 还能有效解决铝灰无害处理的难题。总结利用铝灰制备铝系混凝剂的重要原料(铝酸钙)以及 5 种铝灰基混凝剂(硫酸铝、聚硫酸铝、聚硫酸氯化铝、聚硫酸铝铁和聚氯化铝)的特点、制备方法和研究进展, 分析了铝灰基混凝剂生产的经济效益。发现铝灰基混凝剂的规模化应用仍面临一些挑战, 需从提高产品核心竞争力和填补相关政策的空白入手, 以实现水处理行业和铝业的高质量、绿色和可持续发展, 并带来显著的经济和环境效益。

关键词: 混凝剂; 铝灰; 聚氯化铝; 铝酸钙; 资源化利用

中图分类号: X703.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2025)01-0205-08

Research advances in coagulants prepared through the resourceful utilization of aluminum dross

ZHENG Huaili, ZHANG Weizhen, LIU Shuang, SUN Qiang, JIANG Xincheng, DING Wei

(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: There has been an increasing focus on the effective utilization of secondary resources and the prevention and mitigation of environmental pollution. Aluminum dross, recognized as a potential secondary resource due to its abundant reserves, has garnered significant attention for its resource utilization potential. The utilization of aluminum dross in the production of water treatment coagulants, through rational resource allocation, not only facilitates resource conservation and cost reduction, but also addresses the challenge of harmless aluminum dross treatment. The paper summarized the important raw material (calcium aluminate) and five types of aluminum ash-based coagulants (aluminum sulfate, polyaluminum sulfate, polyaluminum chloride, polyaluminum ferric sulfate, and polyaluminum chloride) used in the preparation of aluminum-based coagulants, along with their characteristics, preparation methods, and research progress. Furthermore, challenges were highlighted regarding the large-scale application of aluminum dross-based coagulants, necessitating a strategic approach focused on enhancing product competitiveness and addressing policy gaps. This aims to achieve high-quality, environmentally friendly, and sustainable development in the water treatment and aluminum industries,

收稿日期: 2023-12-01

基金项目: 国家自然科学基金(52370161)

作者简介: 郑怀礼(1957-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事水处理与水处理剂研究, E-mail: zhl@cqu.edu.cn.

Received: 2023-12-01

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 52370161)

Author brief: ZHENG Huaili (1957-), professor, doctoral supervisor, main research interests: water treatment and water treatment agents, E-mail: zhl@cqu.edu.cn.

resulting in significant economic and environmental benefits.

Keywords: coagulants; aluminum dross; polyaluminum chloride; calcium aluminate; resourceful utilization

自20世纪初,混凝/絮凝工艺便是水处理技术的核心环节之一^[1]。这一工艺通过引入混凝剂,促使水中微小颗粒凝聚成较大团簇,从而通过沉降或过滤去除水中的胶体颗粒、浊度和色度等^[2-4]。混凝剂的选择决定了水处理效果,其应用范围涵盖饮用水净化、污水处理以及工业废水处理等多个领域^[5]。传统混凝剂是基于铝和铁的水解金属盐,如硫酸铝、氯化铁和硫酸铁等。随着技术的革新,聚氯化铝等预水解形式的无机高分子混凝剂逐渐崭露头角。这类混凝剂不仅在常温下表现出色,而且能显著降低污泥的产量,因此在水处理行业得到了广泛应用^[6-7]。然而,随着中国高品位铝矿资源的逐渐减少和价格的持续上涨,迫切需要探索新的含铝原料替代铝矿原料。

铝灰作为铝产业链中的主要废弃物,其有效资源化利用受到了重点关注。铝灰按来源可分为两类:一次铝灰和二次铝灰。一次铝灰主要来源于铝矿熔炼过程,含铝量较高,通常被用于回收金属铝^[7];而二次铝灰则是铝加工过程中的副产物,含铝量较低,常因处理不当而被简单填埋或堆存,与水源接触或受潮会导致有害物质发生溶出,释放NH₃、CH₄、PH₃、H₂S等有害气体,严重威胁环境安全和公众健康^[8-10]。值得注意的是,铝灰中超过80%的成分是有价金属及其化合物,显示出了其潜在的高资源回收价值和减碳潜力^[11]。

目前,中国每年产生的铝灰超过500万t,但其资源化回收率不足5%,这使得铝灰资源的有效利用成为一项迫切的任务^[12]。《国家危险废物名录(2021年版)》已将电解铝和再生铝企业产生的铝灰列为危险废物,这一规定为铝灰的管理和利用提供了法律依据。因此,合法、充分且有效地利用铝灰至关重要。合法利用铝灰的途径主要包括两种:一种是将铝灰交由具备危险废物综合许可证的专业单位处理;另一种则是在省级生态环境部门的指导和监管下,实施“点对点”的定向资源化利用。

在此背景下,学者们正致力于探索绿色、清洁、高效的二次铝灰资源化利用技术。铝灰资源化产品广泛涵盖炼钢精炼剂、耐火材料、建筑材料、公路材料和混凝剂等多个领域^[13-14]。然而,由于二次污染和生产成本等问题的制约,以上应用大多受到限制^[15-19]。值得注意的是,将铝灰中蕴含的铝资源用于混凝剂的制备,是将工业废料应用于其他废物处理的过程,不仅能为混凝剂生产提供更经济的原材

料来源,还能实现铝灰的高效利用,避免二次污染。这为铝灰资源化利用提供了良好的发展途径。

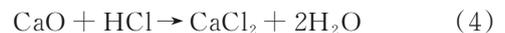
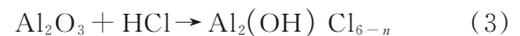
目前,已经利用铝灰成功制备了作为铝系混凝剂重要原材料的铝酸钙,同时还成功制备了多种常见混凝剂^[20-21],包括硫酸铝、聚硫酸铝、聚硫酸氯化铝、聚硫酸铝铁和聚氯化铝。

1 铝酸钙

铝酸钙(CA)是一种灰白色固体粉末,由碳酸钙或氧化钙与经过预处理的铝灰混合煅烧而成(式(1)、式(2)),主要成分包括一铝酸钙(CaO·Al₂O₃)、二铝酸钙(CaO·2Al₂O₃)、Al₂O₃和Fe₂O₃等。



CA具有高活性,是制备聚氯化铝、硫酸铝等铝盐产品的主要原材料之一。采用酸溶一步法,在常温条件下通过合理调节酸浸过程参数(反应时间、酸浸温度和盐酸质量分数),可制备高质量的PAC(式(3)~式(5))。该反应产生大量热能,在显著提高生产效率的同时节省电力。



在铝灰制备铝酸钙工艺中,铝灰/氧化钙质量比和不同焙烧温度会显著影响铝酸钙的物相组成。同时,CaO·Al₂O₃在CA物相中的占比越大,其酸浸过程的浸出率越高^[22]。谢明壮等^[23]在Al₂O₃和CaO的质量比1.79,焙烧温度为1300℃的条件下脱除了氟、氯、氮等元素,获得以CaO·Al₂O₃为主要物相的CA产品。此外,提高CA产品中的CaO·Al₂O₃占比能够有效提高产品的附加值,但相关研究还需细化,以更好地为生产水处理用途的CA产品提供指导。

20世纪末,河南、广东和东北等地的一些企业已经引入二次铝灰资源化生产铝酸钙的技术^[24]。然而,该技术的缺点是盐酸消耗大,同时引入钙离子较多导致目标产重金属含量超标,难以适应发展要求。目前,中国已经开发出成熟的二次铝灰湿法全量化利用技术,回收的铝料可用于制备符合国家标准CA产品,是铝灰资源化的一项突破,在未来具有较好的市场前景。

2 硫酸铝及聚硫酸铝

20世纪90年代前,硫酸铝(AS)是一种处理行业广泛使用的混凝剂^[16,25],它在水中发生水解,并形成聚物,在去除水中杂质、细菌、颜色、气味等方面表现出良好的效果。水解反应为



过高的铁含量会影响AS产品的质量,因此,限制铁含量至关重要。通常采用氧化沉淀法,投加不同的氧化剂和沉淀剂实现对铁含量的要求。康文通等^[26-27]向铝灰酸浸滤液添加高锰酸钾和沉淀剂去除铁,经过煮沸浓缩和冷却结晶等工艺,最终制备出铁含量为0.018%的AS。然而,这一工艺仍有优化空间。安克滢等^[28]使用过氧化氢将铁离子全部氧化为 Fe^{3+} ,随后加入亚铁氰化钾($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)生成蓝色沉淀($\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Fe}]$),而后过滤、加热浓缩,获得Fe含量仅为0.005%,且符合《水处理剂 硫酸铝》(GB/T 31060—2014)的AS产品。杨娜等^[29]综合考察了各种因素,降低铝灰的浸出温度,并将铝浸出率提高至90.1%,制备了低杂质含量、高铝含量的AS产品。尽管上述方法制备出了符合行业标准的低铁AS,但由于AS在使用过程中对碱度的

大量消耗以及其混凝效果的局限性,这些因素都不利于其在水处理领域的进一步发展。

聚硫酸铝(PAS)是一类无机高分子混凝剂,制备方法和性能也受到了广泛关注。将铝灰和硫酸作为原料,并添加多种聚合剂进行聚合反应,随后经过熟化过程,最终可以得到PAS。与AS相比,PAS在提高净水效果和减少碱度消耗方面表现出显著的优势。此外,在污泥调理方面,PAS能有效替代聚合氯化铝,减少在污泥焚烧阶段氯离子对熔炉的腐蚀。通过实验发现,与聚合氯化铝相比,张雷等^[30]制得的PAS产品不仅具有更佳的净化效果,而且成本更低,对水源水和工业废水的除浊效果尤为显著。王凤英等^[31]和蒋银峰等^[32]通过优化制备条件,使用废铝灰渣作为原料,也成功制备出了具有优异混凝效果的PAS,适用于低温度、低浊度和高色度、高浓度等多种不同条件下的水处理。这表明PAS具有广泛的适应性,在未来水处理中具有显著的应用潜力。近年来报道的铝灰基AS和PAS及其详细工艺参数如表1所示。总体来看,相关研究报道仍然较少,且将其制备至符合国家或行业标准水平仍是一项挑战。

表1 铝灰资源化制备的硫酸铝和聚硫酸铝

Table 1 Aluminum sulfate and polyaluminum sulfate prepared from aluminum dross recycling

混凝剂	最佳工艺条件	盐基度/%	Al_2O_3 含量/%	密度/(g/cm^3)	参考文献
AS	$m(\text{铝灰}):v(\text{水})=1:5$,酸浸温度 $40\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$,酸浸时间1 h,搅拌速度 $2\ 000\sim 4\ 000\ \text{r}/\text{min}$	$40.0\sim 60.0$	$8.0\sim 12.0$	$1.20\sim 1.35$	[30]
AS	$m(\text{铝灰}):v(\text{水})=1:1.05$,酸浸温度 $90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$,酸浸时间3 h				[26]
PAS	$m(\text{铝灰}):v(\text{水})=1:5$,酸浸温度 $100\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$,酸浸时间15 min,聚合温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,聚合时间1 h				[31]
PAS	酸浸温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,酸浸时间40 min, $c[\text{Ca}(\text{OH})_2]=20\ \text{g}/\text{L}$,聚合温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$,聚合时间1 h	$25.0\sim 45.0$	$8.0\sim 10.0$	$1.20\sim 1.35$	[32]

3 聚硫酸氯化铝

聚硫酸氯化铝(PACS)($[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}] \cdot (\text{SO}_4)_x$)呈黄棕色透明液体状,是一种改性液体聚氯化铝^[33],其特点是在结构中引入了适量的硫酸根,从而形成了含有硫酸根配位基的聚合物。这种结构的改变使得PACS在水解后能够形成高效的絮凝剂,即碱性多核多羟基铝聚合物。PACS在进行水处理时,通常伴随着凝聚、吸附、沉淀等物理过程,展现出优于纯净聚氯化铝的混凝效果^[34-35]。尚谦等^[36]使用硫酸和盐酸处理铝灰,并经过高温反应、冷却熟化和过滤烘干(烘干温度不超过 $110\text{ }^\circ\text{C}$),成功制备出 Al_2O_3 含量为 $7.0\%\sim 9.0\%$ 、碱化度为 $60\%\sim 80\%$ 的PACS。试验结果表明,为了获得稳定高效的PACS产品, SO_4^{2-} 离子浓度应控制在 Al_2O_3 含量的 $5.0\%\sim 20.0\%$ 范围内,并且需要注意水量及铝灰

的添加方式,保持低于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘干温度。性能分析表明,该产品碱化度稳定,在较宽的pH值范围内都能显示出理想的处理效果,但污泥产量较多。虽然采用传统原料制备的PASC是公认的无机复合高分子絮凝剂,但基于铝灰的PACS研究相对有限。因此,还需要更深入的研究和实践探索,以促进PACS的规模化应用。

4 聚硫酸铝铁

聚硫酸铝铁(PAFS)是基于聚硫酸铁和聚硫酸铝开发的一种无机高分子复合混凝剂。它以三价铝为主,辅以三价铁,通过交叉水解和聚合作用形成。该复合混凝剂借助铝盐与铁盐的协同效应,有效克服了传统铝盐混凝剂可能引起的生物毒性问题,并解决了铁盐混凝剂导致的水质不清晰及色度偏高的缺陷^[18,37]。其混凝机理主要以电中和为主

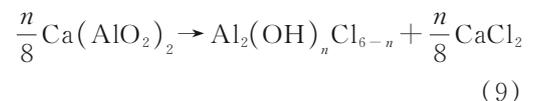
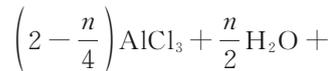
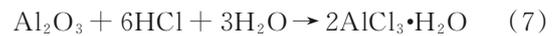
导,同时伴随着吸附架桥与网捕作用,后者还能够吸附较小分子的有机物^[38]。铝灰基PAFS的合成过程通常涉及酸溶、母液分离及熟化等步骤^[39]。Li等^[40]采用酸浸法从铝渣中提取PAFS,并优化浸出条件以确定最佳制备参数。在特定条件(用量为0.5 g、原水pH值为8、沉淀时间为15 min)下制备的PAFS显示出超过90.0%的浊度去除率。综合来看,铝灰基PAFS对有机物的高去除率是亮点。相关研究发现^[41],合理控制铁离子的含量可以增强混凝效果,不过,铝灰制备PAFS在这方面的研究仍相对有限。

5 聚氯化铝

聚氯化铝(PAC)化学通式为 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n} \cdot xH_2O]_m$,是一种在废水处理领域广泛应用的成熟絮凝剂。PAC以其快速形成絮状物、高效沉淀、低碱度消耗和强适应性而受到青睐,有效去除水中的色质、悬浮固体(SS)、化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)以及砷、汞等重金属离子。目前,PAC常见的制备方法包括碱浸法、中和法、酸浸法。

碱浸法通过铝灰与氢氧化钠反应得到铝酸钠溶液,随后使用盐酸调节pH值以形成PAC溶液。该方法制备的产品外观良好,水不溶物含量低,但存在NaCl含量较高的问题,需投入更多原材料。同时,产品中残留较多的游离OH⁻会促进水解聚合反应,降低产品质量。中和法结合了酸浸法和碱浸法

的优点,通过分别添加氯盐和氢氧化钠与铝灰反应,制备氯化铝和铝酸钠溶液,混合后得到液体PAC产品。尽管该方法生产的PAC纯净无杂质,但成本较高,限制了其广泛应用。酸浸法是将盐酸和水按一定比例与一定量铝灰反应,经过熟化过程,Al³⁺水解并与OH⁻生成单体羟基铝(Al-OH),这些单体羟基又倾向于架桥结合,形成一系列复杂多变的聚合物。反应机理为



这一方法以较低的设备投资和简单的工艺为特点,能够生产盐基度高、氧化铝含量严格且稳定的产品,且无新废渣产生,但设备腐蚀是其主要缺点^[42-43]。

经历40年的实践历程,酸浸法已经成为制备铝灰基PAC的主流工艺。近年来报道的铝灰基PAC制备条件及其详细参数如表2所示。基于铝灰的PAC制备过程不断优化,包括采用较低的温度条件以降低能耗,以及引入铝灰的预处理步骤,如水洗去杂,有效移除二次铝灰中的可溶性盐分和氮组分,从而减少后续酸的消耗量和产品中氨氮的含量,提升了制备过程的经济性和环境友好性^[44]。

表2 铝灰资源化制备的聚氯化铝

Table 2 Polyaluminum chloride prepared from aluminum dross recycling

年份	最佳工艺条件	盐基度/%	Al ₂ O ₃ 含量/%	密度/(g/cm ³)	参考文献
2021	$m(\text{铝灰}):v(\text{盐酸}):v(\text{添加剂})=1:5:0.04$, 水酸浸温度 105 °C, 酸浸时间 2 h, 聚合温度 95 °C, 聚合时间 16~18 h	75.3	9.70	1.20	[44]
2021	$c(\text{盐酸})=14.8\%$, 液固比=4.5, 酸浸温度 90 °C, 酸浸时间 0.5 h, 搅拌速度 200 r/min, 聚合温度 70 °C, 聚合时间 5 h	46.3	9.09	1.15	[45]
2021	$c(\text{盐酸})=6 \text{ mol/L}$, $m(\text{铝灰}):v(\text{盐酸})=4:1$, 酸浸温度 85 °C, 酸浸时间 3.5 h, $c(\text{盐酸})=12 \text{ g/80 mL}$, 搅拌速度 200 r/min	55.3	14.21	1.33	[46]
2023	$c(\text{盐酸})=1 \text{ mol/L}$, $m(\text{铝灰}):v(\text{盐酸})=3:1$, 酸浸温度 85 °C, 酸浸时间 1.5 h, 搅拌速度 200 r/min	40.4	9.74		[47]
2023	$m(\text{铝灰}):v(\text{盐酸}):v(\text{水})=1:4:4$, 酸浸温度 85 °C, 酸浸时间 2 h	碱基度 $B=2.4$	60.30		[48]

随着铝灰除杂技术的不断发展,研究重点逐渐转向了PAC的后续制备过程,特别是铝的浸出率、有效铝含量和盐基度等关键指标,以期进一步改善制备工艺。苏晓梅等^[49]引入了固相热解技术,利用Na₂CO₃与铝灰形成易溶于酸的霞石,实现了高达95.0%的铝浸出率。在酸浸步骤中,铝灰先于盐酸投加,保持盐酸添加速率,将反应温度控制在95 °C以下,也能提高铝的浸出率。贺子洋等^[48]从提高

PAC中有效铝(Al₀)成分的角度出发,通过调整铝灰、水和盐酸的比例,以及酸浸温度和时间,实现了60.3%的铝浸出率,并通过添加Na₂CO₃,获得了有效铝含量高达57.5%的PAC产品。独学万等^[47]将酸浸反应温度控制在85 °C,HCl溶液(1 mol/L)和铝灰的比例为3:1,经过2 h的处理,成功制备出了符合国家标准的PAC产品。

目前,以铝灰为原料生产的PAC产品以中等盐

基度(16.7%~50.0%)为主,而低盐基度和高盐基度的PAC产品较少。调整PAC产品的盐基度常用的添加剂为铝酸钠和铝酸钙,适用于各种PAC生产工艺^[50]。晁曦等^[46]使用二次铝灰,在HCl浓度为6 mol/L、液固比为4:1 mL/g、温度为85℃的较优条件下,酸浸2 h,酸浸过程添加12 g/80 mL的CA,成功制备了高盐基度PAC产品。石家力等^[45]以二次铝灰水洗渣的酸浸滤液为原材料,利用铝酸钠调节碱度,在聚合温度70℃、聚合时间5 h等优化条件下,制备出Al₂O₃含量为9.1%、盐基度为46.3%的中等盐基度PAC产品。

尽管铝灰资源化制备PAC技术在不断完善,但仍存在一些问题。首先,酸消耗量大是一个普遍问题,其中添加铝酸钙来降低酸用量是一种常见的改进策略。此外,中国在发展过程中存在着不同工艺产生的大量副产盐酸,将工业副产酸作为原料可以降低成本。冯楠^[51]和潘建华等^[52]利用不同来源的工业副产酸和铝灰制备出了优质的PAC产品。该方式虽符合绿色循环经济要求,但副产盐酸成分复杂,含有许多重金属和有毒有机物,提高工艺技术是关键。其次,PAC制备过程中产生的危险气体,如酸雾、氨气和氢气等,未能有效回收,导致资源浪费和环境污染。对于这些气体,需要集中收集并进行资源化利用。付信程等^[53]在工艺过程中增加了“一级降膜吸收+二级、三级水喷淋吸收+四级碱液喷淋吸收”的除雾装置,有效吸收了酸雾,为绿色规模化制备高标准的PAC提供了一定的参考,但流程较为复杂,仍有改进空间。

6 经济效益分析

铝灰制备成铝灰基混凝剂在经济效益上涉及多个方面。

首先,铝灰处置单位承接来自其他单位的铝灰,并按不同单位铝灰成分的差异每吨收取1 000~2 000元的危险废物处置费用。对于利用这些铝灰生产混凝剂的过程而言,不仅节省了原料费用,还获取了可观的铝灰处置收益。其次,由铝灰制得的混凝剂在市场上销售将带来一定的利润。尽管生产过程中增加了前处理工艺和辅助回收工艺的成本,但这些成本远远低于所获得的收益。这种做法不仅实现了资源的有效回收和利用,还为相关单位创造了显著的经济效益。

总体而言,采用铝灰生产混凝剂既具有良好经济和环境效益,同时也符合循环经济的发展理念。

7 结论与展望

由铝灰资源化制备的多种混凝剂及铝系混凝剂的重要原材料,以PAC和CA为主,经过工艺技术的不断完善,产品质量和处理效果逐渐接近甚至超越传统方法制备的混凝剂,并能够额外产出一些有价值的副产品。这一资源化手段不仅能填补混凝剂对昂贵进口原料的需求,还解决了铝灰无害化处理问题,具有良好的经济效益。

尽管如此,铝灰基混凝剂领域仍存在一些不足之处,主要表现在两个方面:1)新型混凝剂的开发相对有限,产品核心竞争力不足。2)中国在该领域的相关政策和标准存在空白,铝灰基混凝剂产品的市场认可度和应用推广受阻。因此,未来应逐步强调铝灰基复合高分子混凝剂(如无机-无机复合混凝剂、无机-有机复合混凝剂)以及针对特定水质和需求的专用混凝剂研发。这些创新将有助于满足多变的市场需求,实现资源利用效益最大化。同时,建议国家层面出台更为具体且有针对性的政策和标准,以提高铝灰基混凝剂的认可度,推动水处理行业和铝工业领域迈向新发展。

参考文献

- [1] DUAN J M, GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100/101/102: 475-502.
- [2] ZHAO C L, ZHOU J Y, YAN Y, et al. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 765: 142795.
- [3] HYRYCZ M, OCHOWIAK M, KRUPIŃSKA A, et al. A review of flocculants as an efficient method for increasing the efficiency of municipal sludge dewatering: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 820: 153328.
- [4] 夏玮, 张蕊, 吴根宇, 等. 微污染源水的混凝处理及絮体粒径研究[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2020, 42(4): 185-193.
XIA W, ZHANG R, WU G Y, et al. Coagulation treatment of micro-polluted water and study of floc size [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2020, 42(4): 185-193. (in Chinese)
- [5] BAHRODIN M B, ZAIDI N S, HUSSEIN N, et al. Recent advances on coagulation-based treatment of wastewater: Transition from chemical to natural coagulant [J]. *Current Pollution Reports*, 2021, 7(3): 379-391.
- [6] VERMA A K, DASH R R, BHUNIA P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for re-

- removal of colour from textile wastewaters [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 93(1): 154-168.
- [7] DAVID E, KOPAC J. Hydrolysis of aluminum dross material to achieve zero hazardous waste [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209/210: 501-509.
- [8] MAHINROOSTA M, ALLAHVERDI A. A promising green process for synthesis of high purity activated-alumina nanopowder from secondary aluminum dross [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 179: 93-102.
- [9] EWAIS E M M, BESISA N H A. Tailoring of magnesium aluminum titanate based ceramics from aluminum dross [J]. *Materials & Design*, 2018, 141: 110-119.
- [10] 刘风琴, 邱定蕃, 顾松青, 等. 我国铝冶炼工业的竞争力分析及发展趋势[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(4): 561-572.
LIU F Q, QIU D F, GU S Q, et al. Analysis of competitiveness of China's aluminum industry in the world and its development trend [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2022, 44(4): 561-572. (in Chinese)
- [11] LV H, XIE M Z, SHI L T, et al. A novel green process for the synthesis of high-whiteness and ultrafine aluminum hydroxide powder from secondary aluminum dross [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(1): 953-962.
- [12] YUAN H, LUO T, ZHANG D, et al. Harmless treatment and recycling of secondary aluminum dross: A review [J]. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 2023, 12(11): 1460-1473.
- [13] ZHANG J J, LIU B, ZHAO S Z, et al. Preparation and characterization of glass ceramic foams based on municipal solid waste incineration ashes using secondary aluminum ash as foaming agent [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 262: 120781.
- [14] HUANG K P, WANG L L, LI M K, et al. Mechanism of porous ceramic fabrication using second aluminum dross assisted by corn stalk as pore-forming agent [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 31: 103195.
- [15] LI A P, ZHANG H J, YANG H M. Evaluation of aluminum dross as raw material for high-alumina refractory [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 12585-12590.
- [16] GIL A, KORILI S A. Management and valorization of aluminum saline slags: Current status and future trends [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 289: 74-84.
- [17] DAI C, APELIAN D. Fabrication and characterization of aluminum dross-containing mortar composites: Upcycling of a waste product [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2017, 3(2): 230-238.
- [18] TSAKIRIDIS P E. Aluminium salt slag characterization and utilization: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217/218: 1-10.
- [19] MAHINROOSTA M, ALLAHVERDI A. Pilot-scale valorization of hazardous aluminum dross into γ - Al_2O_3 nanoadsorbent for efficient removal of fluoride [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23: 101549.
- [20] WANG S B, ANG H M, TADÉ M O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(11): 1621-1635.
- [21] 金洪珠, 邵延安, 汪馥馨. 用铝酸钙粉生产聚合氯化铝 [J]. *无机盐工业*, 1993, 25(5): 35-38.
JIN H Z, SHAO Y A, WANG F X. Production of polyaluminum chloride from calcium aluminate powder [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 1993, 25(5): 35-38. (in Chinese)
- [22] 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[J]. *特种铸造及有色合金*, 2021, 41(11): 1436-1440.
HE C, HE Y D, ZHAO Y K, et al. Synthesis of calcium aluminate from secondary aluminium ash and its phase change [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2021, 41(11): 1436-1440. (in Chinese)
- [23] 谢明壮, 单迪, 韩金珊, 等. 铝灰中有害元素脱除及钙化转相制备铝酸钙[J]. *中国冶金*, 2023, 33(6): 115-121.
XIE M Z, SHAN D, HAN J S, et al. Removal of harmful elements from aluminum dross and preparation of calcium aluminate by calcium conversion [J]. *China Metallurgy*, 2023, 33(6): 115-121. (in Chinese)
- [24] 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[J]. *中国冶金*, 2022, 32(5): 16-24.
HAN J S, ZUO Z P, ZHAO H L, et al. Disposal and utilization of secondary aluminum dross and its application in steelmaking [J]. *China Metallurgy*, 2022, 32(5): 16-24. (in Chinese)
- [25] 何青峰, 何朝晖, 杨玉梅, 等. 中国铝铁盐工业的现状与发展趋势[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(6): 123-127.
HE Q F, HE Z H, YANG Y M, et al. Current status and development trend of China's aluminum and iron salt industry [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(6): 123-127. (in Chinese)
- [26] 康文通, 李小云, 李建军, 等. 以铝灰为原料生产硫酸铝新工艺[J]. *四川化工与腐蚀控制*, 2000, 3(5): 17-19.
KANG W T, LI X Y, LI J J, et al. A new process for producing aluminum sulfate from aluminum ash [J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2000, 3(5): 17-19. (in Chinese)
- [27] 康文通, 李建军, 李小云, 等. 低铁硫酸铝生产新工艺研究[J]. *河北科技大学学报*, 2001, 22(1): 65-67, 79.
KANG W T, LI J J, LI X Y, et al. Study on the new process of manufacturing low-iron aluminum [J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2001, 22(1): 65-67, 79. (in Chinese)

- [28] 安克滢, 谢红艳, 牟方会, 等. 二次铝灰制备低铁硫酸铝工艺研究[J]. 广东化工, 2018, 45(8): 24-25, 41.
AN K Y, XIE H Y, MOU F H, et al. The technique to prepare aluminium sulfate in low iron using secondary aluminum ash [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(8): 24-25, 41. (in Chinese)
- [29] 杨娜, 朱山, 李松. 铝灰制备高纯硫酸铝的工艺研究[J]. 世界有色金属, 2021(15): 103-105.
YANG N, ZHU S, LI S. Process optimization of preparing high-purity aluminum sulfate using aluminum ash [J]. World Nonferrous Metals, 2021(15): 103-105. (in Chinese)
- [30] 张雷, 赵雅芝, 全燮, 等. 用废铝渣制备聚合硫酸铝[J]. 化工环保, 2005, 25(5): 382-385.
ZHANG L, ZHAO Y Z, QUAN X, et al. Preparation of polyaluminum sulfate from aluminum scrap [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2005, 25(5): 382-385. (in Chinese)
- [31] 王凤英, 叶志平, 李恺. 工业废铝渣制备聚合硫酸铝及其絮凝性能研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(8): 1907-1910.
WANG F Y, YE Z P, LI K. Preparation of polyaluminum sulfate from waste aluminum and study of flocculation performance [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(8): 1907-1910. (in Chinese)
- [32] 蒋银峰, 朱梦冰. 利用含铝废硫酸和废铝渣制备聚合硫酸铝[J]. 化工环保, 2018, 38(5): 605-608.
JIANG Y F, ZHU M B. Preparation of polyaluminum sulfate from aluminum-containing waste sulfuric acid and chemical sludge aluminum [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2018, 38(5): 605-608. (in Chinese)
- [33] 李思, 江雨航, 张金辉, 等. 水处理剂聚硫酸铝(PACS)的研究进展[J]. 当代化工, 2013, 42(9): 1243-1245.
LI S, JIANG Y H, ZHANG J H, et al. Advances in the application of polyaluminum chloride sulfate in water treatment [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(9): 1243-1245. (in Chinese)
- [34] 周梦福. 高效净水剂: 聚硫酸铝的开发及应用[J]. 当代化工研究, 2017(5): 113-114.
ZHOU M F. High-efficiency water-clarifying agent-Development and application of polyaluminum sulfate chloride [J]. Modern Chemical Research, 2017(5): 113-114. (in Chinese)
- [35] GAO B Y, YUE Q Y. Effect of SO_4^{2-}/Al^{3+} ratio and OH^-/Al^{3+} value on the characterization of coagulant poly-aluminum-chloride-sulfate (PACS) and its coagulation performance in water treatment [J]. Chemosphere, 2005, 61(4): 579-584.
- [36] 尚谦, 彭太恩. 用铝灰渣制备优质净水剂(PACS)试验研究[J]. 有色金属加工, 1994, 23(5): 52-56.
SHANG Q, PENG T E. Experimental study on preparation of high quality water purifying agent (PACS) from aluminum slag [J]. Nonferrous Metals Processing, 1994, 23(5): 52-56. (in Chinese)
- [37] ZHU G C, ZHENG H L, ZHANG Z, et al. Characterization and coagulation-flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178: 50-59.
- [38] 钱翌, 周绍杰. 赤泥基聚合硫酸铝铁的制备及其絮凝性能评价[J]. 环境工程, 2016, 34(8): 6-10.
QIAN Y, ZHOU S J. Synthesis of pafs based on red mud and its flocculation capacity assessment [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(8): 6-10. (in Chinese)
- [39] 董林辉, 李杨, 周雪芳, 等. 聚合硫酸铁铝的制备及除磷性能研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(5): 57-60.
DONG L H, LI Y, ZHOU X F, et al. Preparation of poly ferric-aluminous-sulphate(PAFS) and its performance in phosphorous removal [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(5): 57-60. (in Chinese)
- [40] LI S Y, SOBRI S. Synthesis and performance of PAFS coagulant derived from aluminium dross [J]. Pertanika Journal of Science and Technology, 2022, 30(1): 547-563.
- [41] 陈卓然, 李晨, 张怡然, 等. 聚氯化铝铁处理引江原水试验研究[J]. 中国给水排水, 2023, 39(3): 62-66.
CHEN Z R, LI C, ZHANG Y R, et al. Polyaluminum ferric chloride for the treatment of raw water from Yangtze River [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(3): 62-66. (in Chinese)
- [42] 郑怀礼, 高亚丽, 蔡璐微, 等. 聚合氯化铝混凝剂研究与发展状况[J]. 无机盐工业, 2015, 47(2): 1-5.
ZHENG H L, GAO Y L, CAI L W, et al. Research and development status of poly aluminum chloride coagulant [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(2): 1-5. (in Chinese)
- [43] 杨超, 冯乃祥. 工业二次铝灰资源化回收利用现状[J]. 现代化工, 2022, 42(6): 73-77.
YANG C, FENG N X. Current situation of recycling industrial secondary aluminum dross [J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(6): 73-77. (in Chinese)
- [44] 董国强, 王新建, 王雪玲. 用铝灰制备聚铝及高铝复合材料工艺研究[J]. 天津化工, 2021, 35(5): 57-60.
DONG G Q, WANG X J, WANG X L. Study on preparation of polyaluminum and high aluminum composites from aluminum dust [J]. Tianjin Chemical Industry, 2021, 35(5): 57-60. (in Chinese)
- [45] 石家力, 黄自力, 秦庆伟, 等. 二次铝灰制备聚合氯化铝试验研究[J]. 金属矿山, 2021(7): 206-210.
SHI J L, HUANG Z L, QIN Q W, et al. Experiment study on the preparation of polyaluminum chloride with secondary aluminum dross [J]. Metal Mine, 2021(7):

- 206-210. (in Chinese)
- [46] 晁曦, 张延安, 张宇斌, 等. 二次铝灰酸浸制备聚合氯化铝的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(5): 1-9. CHAO X, ZHANG T A, ZHANG Y B, et al. Study on the preparation of polyaluminum chloride by acid leaching of secondary aluminum dross [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2021, 12(5): 1-9. (in Chinese)
- [47] 独学万, 赵志强, 吕国志, 等. 二次铝灰除氮制备聚合氯化铝的研究[J]. 轻金属, 2023(3): 9-14, 21. DU X W, ZHAO Z Q, LV G Z, et al. Study on preparation of polyaluminum chloride by nitrogen removal from secondary aluminum ash [J]. Light Metals, 2023 (3): 9-14, 21. (in Chinese)
- [48] 贺子洋, 谭欣雨, 张海泉, 等. 二次铝灰酸浸: 微量加碱法制备聚合氯化铝[J]. 金属矿山, 2023(3): 147-151. HE Z Y, TAN X Y, ZHANG H Q, et al. Preparation of polyaluminum chloride by acid leaching and micro-addition of alkali method treating secondary aluminum dross [J]. Metal Mine, 2023(3): 147-151. (in Chinese)
- [49] 苏晓梅, 李小忠, 申秀英. 铝灰渣高效利用的试验研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2010, 44(2): 254-258. SU X M, LI X Z, SHEN X Y. Experimental study on efficient utilization of aluminum ash [J]. Journal of Huazhong Normal University (Natural Sciences), 2010, 44(2): 254-258. (in Chinese)
- [50] 宁寻安, 李润生, 温琰茂. 聚合氯化铝中 Al_6 和 Al_{13} 的状态分布规律[J]. 环境化学, 2007, 26(3): 352-356. NING X A, LI R S, WEN Y M. The study of Al_6 & Al_{13} species distribution of polyaluminum chloride [J]. Environmental Chemistry, 2007, 26(3): 352-356. (in Chinese)
- [51] 冯楠. 废酸及铝灰制备聚合氯化铝净水剂工艺研究[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(5): 27-30. FENG N. Study on preparation of polyaluminum chloride water purifying agent by waste acid and aluminum ash [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2022, 38(5): 27-30. (in Chinese)
- [52] 潘建华, 黄春晖, 梁茂杰, 等. 含氟废盐酸制备聚合氯化铝工艺研究[J]. 广州化工, 2023, 51(5): 157-159. PAN J H, HUANG C H, LIANG M J, et al. Preparation of polyaluminium chloride from waste hydrochloric acid containing fluorine [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51(5): 157-159. (in Chinese)
- [53] 付信程, 密鲁博. 含铝污泥和废盐酸制备聚合氯化铝的生产工艺优化[J]. 化工技术与开发, 2023, 52(Sup1): 71-73. FU X C, MI L B. Optimization of production process for preparing polyaluminum chloride from aluminum-containing sludge and waste hydrochloric acid [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2023, 52 (Sup1): 71-73. (in Chinese)

(编辑 胡玲)