第 46 卷第 6 期
Vol. 46 No. 6 2025

青岛理工大学学报
Journal of Qingdao University of Technology

二次铝灰制陶粒过程中烧结机理及重金属转化规律研究

何旺泽[1,2a,2b]，杨金忠[2a,2b,*]，黄启飞[2a,2b]，孙英杰[1]，杨玉飞[2a,2b]

（1. 青岛理工大学 环境与市政工程学院，青岛 266525；2. 中国环境科学研究院
a. 环境基准与风险评估国家重点实验室；b. 国家环境保护危险废物鉴别与风险控制重点实验室，北京 100012）

摘　要：为降低二次铝灰的环境风险，提升资源化水平，采用二次铝灰和城市生活垃圾焚烧灰渣制备陶粒。通过热反应特性、物相特征、重金属保留率、浸出毒性及赋存形态分析，研究二次灰渣制备陶粒过程中烧结机理及重金属演化规律。结果表明：热反应过程包含二次铝灰铝元素氧化及城市生活垃圾焚烧灰渣中氯化物和碳酸盐的挥发分解。随着温度的升高或二次铝灰添加量的减少，陶粒宏、微观由粗糙松散转为光滑致密，形成新物相 $CaAl_2Si_2O_8$ 和 $Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$。重金属保留率呈 Mn＞Cr＞Ni＞Cu＞Pb＞Cd＞Zn 趋势，且随着温度的升高先下降后上升；Cu、Ni 及 Zn 保留率与二次铝灰掺量呈正相关。烧结后 Cr、Mn 及 Ni 残渣态可达 95%以上，而 Zn、Cd、Pb 及 Cu 则存在一定量的酸可提取态，重金属浸出浓度均满足《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)要求。

关键词：重金属固化；烧结陶粒；二次铝灰；城市生活垃圾焚烧灰渣
中图分类号：X705　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-4602(2025)06-0072-10

Study on the sintering mechanism and heavy metal transformation in ceramsite production from secondary aluminum ash

HE Wangze[1,2a,2b], YANG Jinzhong[2a,2b,*], HUANG Qifei[2a,2b], SUN Yingjie[1], YANG Yufei[2a,2b]

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China;
2. a. State Key Laboratory of Environmental Benchmarks and Risk Assessment; b. State Environment Protection Key Laboratory of Hazardous Waste Identification and Risk Control, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: To mitigate the environmental risks of secondary aluminum ash and enhance its resource utilization level, ceramsite was produced using secondary aluminum ash and municipal solid waste incineration fly and bottom ash. The sintering mechanism and the evolution law of heavy metals in the process of ceramsite production from secondary fly and bottom ash were investigated through the analyses of thermal reaction characteristics, phase features, heavy metal retention rate, leaching toxicity and speciation. The results indicated that the thermal reaction process involves the oxidation of aluminum elements in secondary aluminum ash and the volatilization and decomposition of chlorides and carbonates in municipal solid waste incineration fly and bottom ash. As the the increase of temperature or the decrease of

收稿日期：2024-04-30
基金项目：国家自然科学基金(52200179)
作者简介：何旺泽(1999—　)，男，江苏连云港人。硕士，研究方向为固体废物处理与处置。E-mail：tiantang0315@163.com。
*通信作者：杨金忠(1989—　)，男，内蒙古赤峰人。博士，助理研究员，主要从事固体废物污染控制方面的研究。
E-mail：13366149259@163.com。

the amount of secondary aluminum ash added, the macroscopic and microscopic appearance of the ceramsite shifted from being rough and loose to being smooth and dense, forming new phases such as $CaAl_2Si_2O_8$ and $Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$. The retention rates of heavy metals displayed a trend of Mn>Cr>Ni>Cu>Pb>Cd>Zn, initially decreasing and then increasing with the elevation of sintering temperatures; the retention rates of Cu, Ni and Zn were positively correlated with the amount of secondary aluminum ash. After sintering, the residue state content of Cr, Mn and Ni can exceed 95%, whereas Zn, Cd, Pb and Cu are present in certain amounts in the acid-extractable state. The leaching concentrations of all heavy metals meet the requirements of the "Identification Standards for Hazardous Wastes Identification for Extraction Toxicity" (GB 5085.3—2007).

Key words: heavy metal solidification; sintered ceramsite; secondary aluminum ash; municipal solid waste incineration fly and bottom ash

我国近年铝冶炼工业发展迅猛，2023 年原铝产量达 4171.3 万 t，占全球的 59.1%，是世界最大的铝生产国。每生产 1 t 铝，约产生 3%～5%的一次铝灰及 10～15%的二次铝灰[1]。二次铝灰在堆积和填埋(95%以上)[2]过程中会产生 NH_4、CH_4、HCN 等有毒、易燃易爆气体，散逸到大气中[3]，氟化物、盐类及重金属也会渗透进入土壤及地下水[4-6]，对环境造成严重影响。二次铝灰的处理技术包括湿法处理[7-8]及火法处理。湿法处理过程会释放有害气体，效率低下，生产成本高，存在一定的局限性。相比之下，火法处理不仅能降低原材料反应性，减少环境污染，还能生产高附加值产品。烧结陶粒作为火法工艺的一种，因产品本身耐腐蚀、抗冲击、低密度等优良的物理化学性能[9-10]，广泛应用于建筑、农业和环保领域。

二次铝灰含丰富的 Al_2O_3 和 AlN，前者可作为烧结陶粒的潜体，后者高温分解产气，可作为陶粒成孔剂。纯二次铝灰基陶粒的制备需要较高的反应温度，相较而言，二次铝灰协同固废制备陶粒可有效降低烧结温度[11]，固废中的 SiO_2 和 CaO 可改善陶粒的抗压强度[12]。垃圾焚烧灰渣含有 10%～20%的飞灰和 80%～90%的底渣，富含 SiO_2 及 CaO[13]，可与二次铝灰协同处理制备陶粒。二次铝灰协同飞灰及底渣共同处置，可使 AlN 及二噁英在高温下分解挥发，促进硅铝钙骨架体系形成新物相，并对陶粒中重金属进行固化，从而达到多种污染物的无害化处理。

本研究以二次铝灰、飞灰及底渣为研究对象，开展单独及混合原料的热重和陶粒烧结实验，对烧结后的陶粒进行宏、微观表征，并进行重金属全量、赋存形态及浸出毒性的测试分析，旨在探究陶粒烧结过程中混合原料的共热烧结机理及重金属的转化规律。

1　材料与方法

1.1　实验材料及配比

不同比例陶粒原料质量配比如表 1 所示。

二次铝灰、飞灰及底渣取自浙江某环保公司；二氧化硅取自河南某环保公司。破碎原料过 200 目筛，在 105 ℃烘干至恒重。将原料按比例混匀，分别命名为 A1、A2、A3 及 A4(表 1)。按固液比 10∶1 向粉末中添加去离子水，搅拌成湿料，取 2 g 左右湿料压制成直径为 1.5 cm 的圆柱形陶粒，放置在刚玉坩埚中。

对 3 种原料进行重金属全量的检测，如表 2 所示，发现二次铝灰中 Cu、Zn、Mn 和 Cr 含量较多，飞灰中 Zn 和 Pb 含量较多，底渣中 Zn 和 Mn 含量高于其余重金属。

表 1　不同比例陶粒中原料质量配比　%

陶粒	二次铝灰	飞灰	底渣	二氧化硅
A1	12.0	25.0	25.0	38.0
A2	18.5	23.1	23.1	35.3
A3	25.4	21.2	21.2	32.2
A4	31.2	19.5	19.5	29.8

表 2　原料的重金属含量　mg/kg

原料	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
二次铝灰	1177	2597	291	5826	2671	9	464
飞灰	93	368	24	239	4128	189	681
底渣	281	1217	73	412	1809	12	216

1.2 原料热重实验

采用耐驰公司的 STA 449F3 热分析仪对 3 种原料及陶粒 A1—A4 混合原料进行热重实验，分析单独及混合原料的热反应特性。具体操作如下：分别称取 10 mg 二次铝灰、飞灰、底渣及各比例原料，分别装填于坩埚中，再放入热分析仪器，设置仪器气体流速为 100 mL/min，升温速率设置为 10 ℃/min，从室温加热至 1200 ℃，停止加热，读取仪器数据。

1.3 陶粒烧结实验

采用 KJ-T1600-L8010WQ 型号管式炉烧结陶粒，管式炉内部装入 1300 mm×80 mm 刚玉管，刚玉管两侧安装 80 mm 内径的不锈钢法兰，在刚玉管进气端摆放标准空气气瓶，在出气末端外接颗粒及尾气处理装置。颗粒收集装置由直径为 47 mm 的四氟气体采样夹及 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜组成。尾气处理装置为 2 个洗气瓶，每个洗气瓶中都装有 100 mL 的 5%HNO_3 与 10%H_2O_2 的混合溶液。整体装置均由 0.6 cm 内径硅胶软管连接。

进行烧结实验时，将放置有陶粒的坩埚推入管式炉中心温区，管式炉升温速率设定为 10 ℃/min，通气速率设定为 1.2 L/min，陶粒在 400 ℃下保温烘干 20 min，再升温至指定烧结温度烧结 20 min，结束后将坩埚拿出冷却至室温。

1.4 分析方法

使用场发射扫描电子显微镜（日本日立公司 S4800）对陶粒微观形貌进行分析；使用 X 射线衍射仪（德国布鲁克公司 D8 ADVANCE X）对陶粒物相组成进行分析，扫描速度为 5 (°)/min，扫描范围为 5～90°；使用微波消解法对陶粒进行消解，并采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299—2007）对陶粒进行浸出实验，利用电感耦合等离子体质谱仪（美国 PerkinElmer NexION 350）对消解液及浸出液进行重金属浓度测定；使用 BCR 连续提取法对重金属元素赋存形态进行测试分析，可分为酸可提取态（F1）、可还原态（F2）、可氧化态（F3）及残渣态（F4）。

2 结果与讨论

2.1 单独原料及混合原料的热反应特性

图 1 为二次铝灰、飞灰及底渣的热重-微分热重-差示扫描量热联用（TG-DTG-DSC）分析曲线。

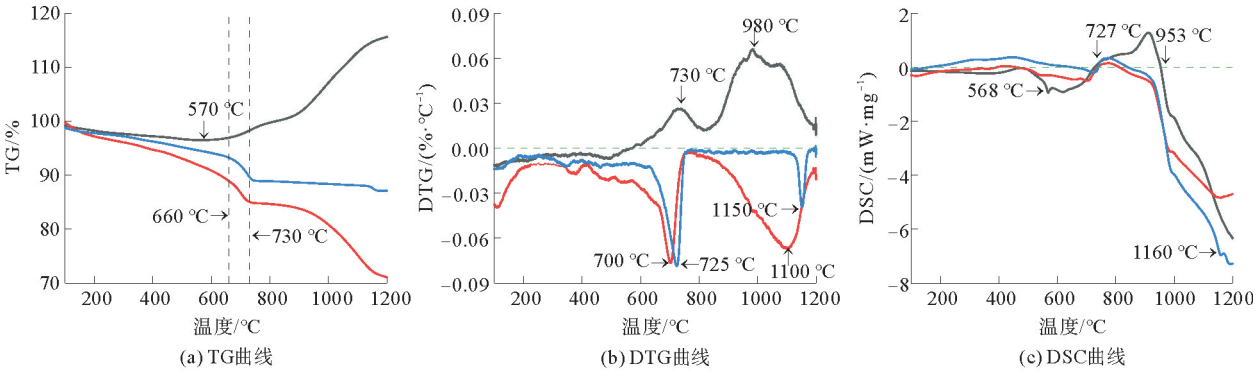

图 1 单独原料TG-DTG-DSC曲线

——二次铝灰；——飞灰；——底渣

二次铝灰 TG 曲线的第 1 阶段为 0～570 ℃，这阶段由于水分及气体产物（NH_3、NO_x、N_2）[14]的挥发导致整体失重，质量损失为 3.5%。第 2 阶段为 570～1200 ℃，该阶段增重约为 19.1%。可以发现，DSC 曲线在 568 ℃出现吸热峰，这是由于二次铝灰中残留铝发生了吸热熔化。在 DTG 曲线中存在 2 个明显的增重速率峰，分别出现在 730 和 980 ℃，这表明 Al、AlN 与 O_2 发生氧化反应生成 Al_2O_3。此外，DSC 曲线中 727～953 ℃出现一段明显的放热峰，这代表了体系内氧化反应的开始与结束。

飞灰的 TG 曲线呈阶梯式下降，第 1 阶段（0～285 ℃）是水分的挥发，此时 DSC 曲线上表现为一小段的吸热峰。第 2 阶段（285～575 ℃）为结晶水的脱除及少量物质的燃烧，对应的 DSC 曲线在 392～460 ℃

出现相应放热峰，前 2 个阶段的质量损失为 8.5%。第 3 阶段(575～770 ℃)为 CaClOH 及 $CaCO_3$ 等矿物的分解[15]，特别是在 660～730 ℃范围内，TG 曲线呈现较大的阶梯性下降。第 4 阶段(770～1100 ℃)为氯化物的挥发[16]，质量损失为 9.6%。在第 5 阶段(1100～1200 ℃)，质量损失为 4.1%，且 DSC 曲线中出现吸热峰，液相在此温度下产生。

底渣与飞灰为同源废物，二者的 TG-DTG-DSC 曲线类似。在 0～285 ℃，底渣的质量损失为 2.7%，比飞灰少约 1.1%。在 285～817 ℃，底渣的 DSC 曲线出现一个平缓的大放热峰，这是由于垃圾焚烧不完全，底渣中仍残留少量的碳和有机质[17-18]。通过底渣的 DTG 曲线可以发现，此阶段底渣总体质量损失为 12.9%，并且在 725 ℃时失重速率最大，碳酸盐类矿物开始分解；745 ℃后，底渣的质量分数不再变化，这是因为与飞灰相比，底渣中含有的 Cl 较少，可生成及挥发的氯化物也较少。在 1140～1200 ℃，1150 ℃时失重速率达到最大，且 DSC 曲线在 1160 ℃出现一个小的吸热峰，表明此时底渣产生液相，有小范围的质量损失。

对陶粒 A1—A4 混合原料进行热重实验，结果如图 2 所示。在 DTG 曲线上，出现了 2 个明显的失重速率峰和增重速率峰。在 645 与 1025 ℃处的失重速率峰对应飞灰与底渣的曲线，而在 700 与 840 ℃处的 2 个肩部状增重速率峰则对应二次铝灰。这表明在制陶粒过程中，体系增重主要来源于二次铝灰中 Al 及 AlN 的氧化，而体系失重则归因于飞灰与底渣中的碳酸盐、氯化物的分解挥发及有机质的燃烧。

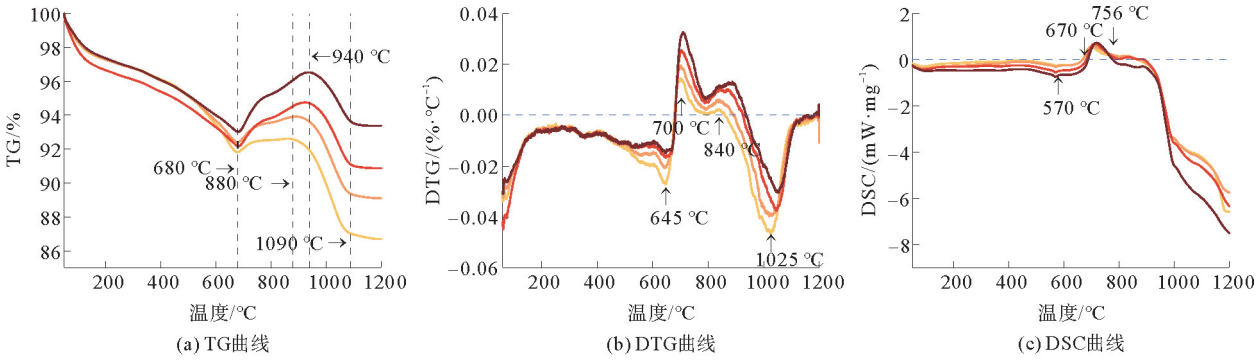

图 2　不同比例混合原料的TG-DTG-DSC曲线

A1；A2；A3；A4

随着二次铝灰掺量的增多，体系中 Al 与 AlN 含量增加，因此可氧化成分变多，而可挥发性氯化物和可分解碳酸盐减少。因此，整体的失重量变少，失重速率降低，增重量增加，增重速率提高，TG 与 DTG 曲线均向右上方偏移。从 TG 曲线可以看出，混合原料中的水分蒸发及氯化物分解在 680 ℃停止，在 680～940 ℃时 Al 及 AlN 氧化生成 Al_2O_3，混合原料的质量减少在 1090 ℃停止。在 570 ℃左右，混合原料的 DSC 曲线上出现一个吸热峰，这与二次铝灰单独热反应特性曲线中的铝吸热熔化相对应，且随着二次铝灰掺量的增加，吸热峰逐渐变强，这是由于体系中铝含量增加所致。DSC 曲线在 670～756 ℃内也向右上偏移，这表明 Al 与 AlN 含量的增加也导致了体系内部的氧化反应强度的加大。

对比图 1 与图 2 可发现，混合原料的氧化反应比单独的二次铝灰反应明显提前，有研究表明，飞灰与底渣中的 SiO_2 与 SO_2 促进了特定无机盐在较低温度挥发，从而防止了 Al_2O_3 氧化膜的形成[19]，进而促进了 Al 及 Al 化合物的氧化。随着二次铝灰掺量增多，SiO_2、SO_2 与无机盐含量减少，导致陶粒 A4 的氧化反应开始温度增加 20 ℃，反应终止温度则减少 90 ℃。在 1185 ℃时，陶粒 A1 的 DSC 曲线出现吸热峰，液相生成，而此温度下单独二次铝灰烧结并未产生液相，表明飞灰与底渣的加入降低了陶粒的熔点，这是由于飞灰与底渣中含有 CaO、MgO、Fe_2O_3 和 Na_2O 等助熔剂。

2.2　焙烧因素对陶粒重金属保留率的影响

图 3 显示了不同烧结温度下陶粒中重金属的保留率，即烧结前后陶粒中重金属全量的百分比。对于陶粒 A1—A3，重金属保留率随温度升高先下降后上升；而对于陶粒 A4，重金属保留率则大部分呈现出曲折上升趋势。陶粒的烧结是动态过程，涉及重金属的迁移转化，表现为先挥发分解然后再熔融。熔融状态

下的矿物可捕获烧结过程中产生的气体，从而实现对重金属的有效固化[20]。

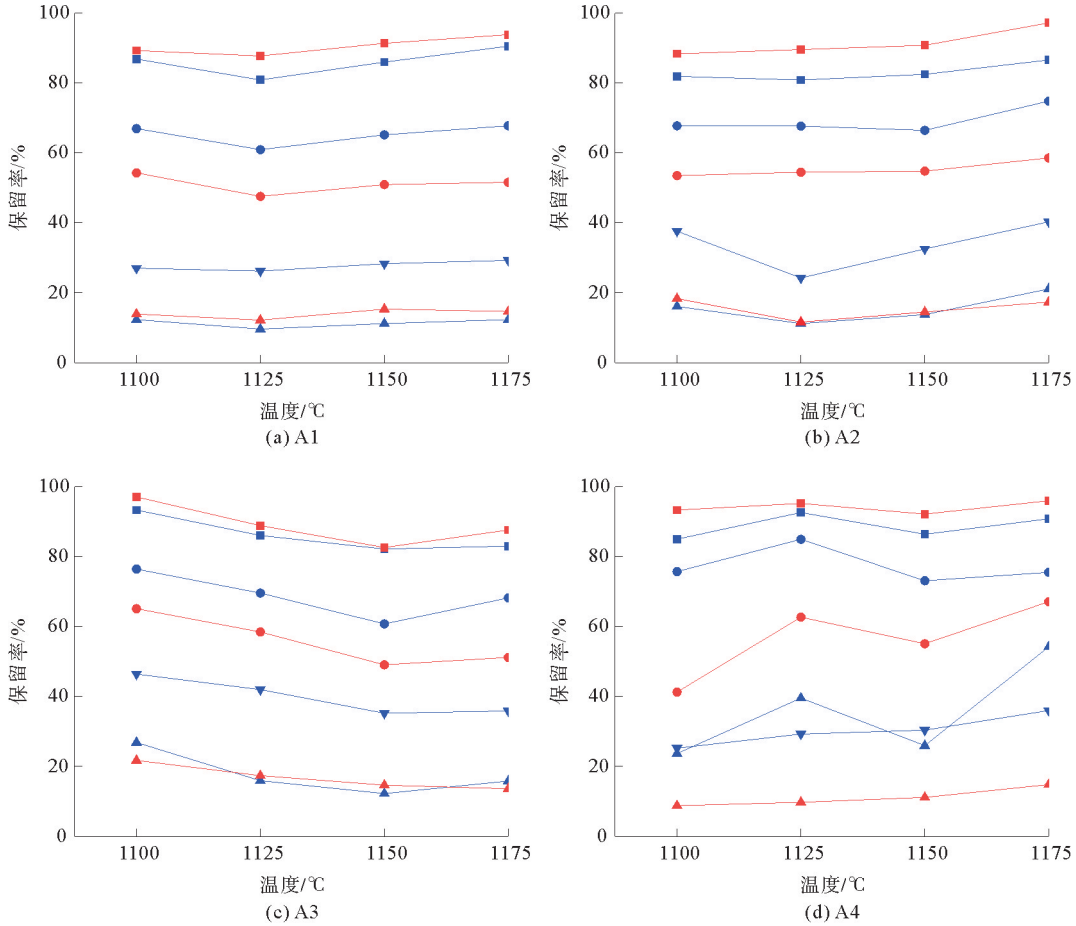

图3 温度对重金属保留率的影响

在陶粒烧结过程中，各重金属的保留率存在明显差距，呈现 Mn＞Cr＞Ni＞Cu＞Pb＞Cd＞Zn 的趋势。其中，Mn 和 Cr 保留率较高，超过 80%；Ni 和 Cu 的保留率基本超过 50%；而 Zn、Pb 和 Cd 的保留率则基本低于 40%。研究表明[21-22]，在热处理过程中，Mn、Cr 及 Ni 元素挥发较少，而 Cd、Cu、Zn 与 Pb 的挥发较多，属于易挥发元素，这与本研究结果一致；研究还显示 Mn、Ni 与 Cr 元素在 1100 ℃后挥发加剧，而本研究陶粒在 1100～1175 ℃处于熔融阶段，熔融矿物捕集挥发的重金属氯化物，使得 3 种重金属元素被有效封存在陶粒中，导致保留率变高。分析重金属氧化物、氯化物及硫化物的熔沸点[23]，发现所有重金属氯化物熔沸点低于 1200 ℃，因此本研究中重金属均有一定程度的挥发。氯化物沸点呈现 Mn＞Cr＞Cu＞Ni＞Cd＞Pb＞Zn 的趋势，Cu 与 Ni 元素与本研究不同，飞灰与底渣中会残留少量 S，Cu 与 S 易生成 CuS，在约 220 ℃时分解，因此 Cu 的保留率小于 Ni 的保留率。同时，Cd 与 Pb 元素与本研究也不相同，这是因为 Cd 与其余重金属不同，不以重金属氯化物挥发，而以单质和氧化物的状态挥发[24]，因此与氯化物沸点规律不符，从本研究可以看出在陶粒烧结过程中，Cd 元素比 Pb 元素更易挥发。

选取 1175 ℃下烧结陶粒的重金属保留率进行分析，具体如图 4(a)所示。二次铝灰掺量与 Ni、Cu 及 Zn 元素的保留率呈正相关，与 Mn、Cr、Pb 及 Cd 元素无明显相关。Ni、Cu 及 Zn 在热处理过程中易与 Al_2O_3 反应生成 $ZnAl_2O_4$、$NiAl_2O_4$ 及 $CuAl_2O_4$ 等尖晶石结构，二次铝灰掺量的增加导致体系内部 Al_2O_3 增多，促进了这一反应的进行，从而提高了这 3 种元素的重金属保留率。图 4(b)为温度与原料比例两种因素对各重金属保留率的极差因子分析，可以发现，受温度与原料比例影响最大的重金属元素为 Zn 元素。较烧结温度而言，原料比例对重金属保留率的影响更大，因为过高的二次铝灰比例会大幅提升

陶粒体系的熔点。

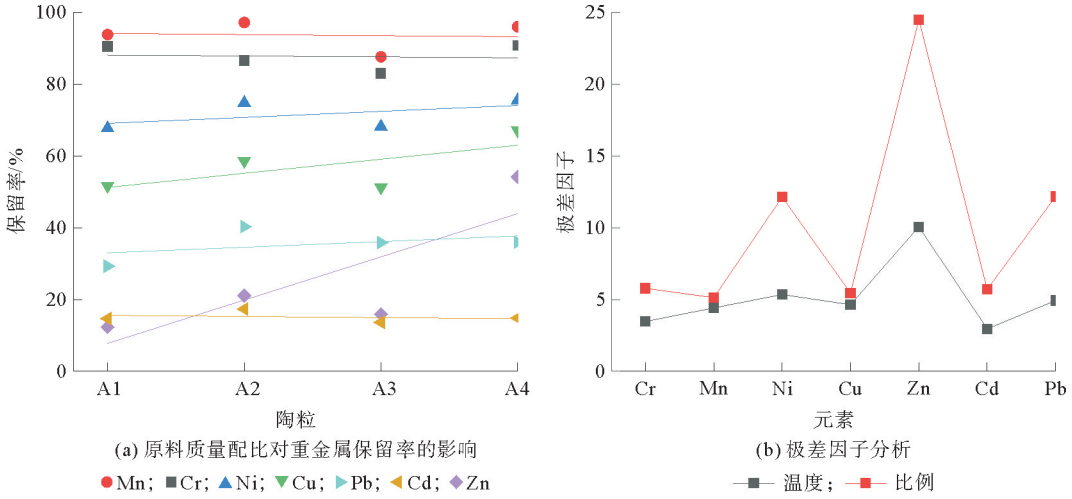

图 4　原料质量配比对重金属保留率的影响及极差因子分析

2.3　陶粒形貌及物相特征

陶粒的宏观和微观形貌如图 5、图 6 所示。随着温度的升高或二次铝灰掺量的减少，陶粒经历先烧结变小，再到坍缩致密化，最后开始膨胀[25] 3 个阶段。在 A1-1125 ℃、A2-1150 ℃及 A3-1175 ℃条件下烧结时陶粒收缩未膨胀，未出现玻璃状外壳；继续烧结，陶粒膨胀，表面出现釉面，并分布有小孔，颜色进一步加深，轮廓从圆柱发育成不规则的圆形与椭圆形。由图 5 可知，陶粒 A1、A2、A3 的熔点分别为 1125 ℃、1125～1150 ℃与 1150～1175 ℃。在熔化前，重金属挥发分解至空气中，而在熔化后则被熔融矿物捕获并封装在陶粒内部。

从图 5 可以看出，陶粒 A1 在不同温度下有明显的形态变化，且有完全熔化的形态，选取陶粒 A1 在不同温度下的 SEM 进行分析有利于更好地观察微观下陶粒完整的变化过程。同理，陶粒只有在 1175 ℃下才有完全熔化的状态，因此也选择以 1175 ℃为温度条件，分析不同比例下的陶粒微观形貌。从图 6 的微观形貌可以看出，二次铝灰由少量的片状及颗粒状结构聚集在大块石相上组成；飞灰主要以团簇状颗粒与片层状物相为主；底渣中的微观物相以针状晶体为主，归因于底渣的斜长石相。温度的升高与二次铝灰掺量的减少促使陶粒由粗糙松散向光滑致密转变，这与上文宏观形貌变化趋势相同。A1-1100 ℃陶粒内部结构呈现团聚的颗粒状；A1-1125 ℃陶粒可见大量层状物相；A1-1150 ℃陶粒中物相发生共熔，表面形成微孔；A1-1175 ℃陶粒，随着进一步烧结，形成显著的晶相。原料质量配比不同，烧结效果也有所不同，A4-1175 ℃时，部分熔融现象显现，内部含有大量针状尖晶石结构；A3-1175 ℃时，针状晶体消失，进一步熔融；A2-1175 ℃时，可观察到大量晶体被包裹在陶粒内部。晶相的形成，有助于将重金属氧化物如 ZnO、PbO 等作为玻璃改性剂固化进玻璃网状结构当中去[26]。

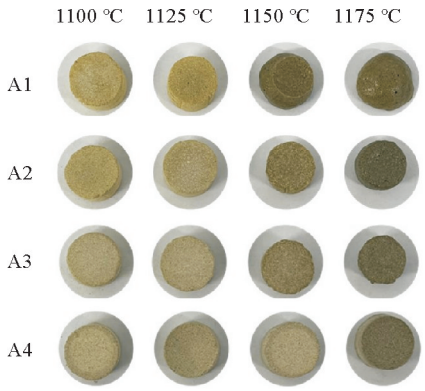

图 5　陶粒的宏观形貌

陶粒的 XRD 图谱如图 7 所示，物相主要包括石英（SiO_2）、刚玉（Al_2O_3）、钙长石（$CaAl_2Si_2O_8$）及透辉石（$Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$）。对于整体而言，重金属含量较少，SiO_2 强度较大，因此图中没有显示明显的重金属物相。随着温度的升高，SiO_2 的强度逐渐减弱，钙长石相由 15%增加至 19%，透辉石相由 25%降低至 21%；随着二次铝灰掺量的增加，Al_2O_3 含量增多，SiO_2 强度明显减弱，钙长石相由 19%增加至 43%，透辉石相由 21%降低至 7%，说明 Al_2O_3 的增加促进了 $CaAl_2Si_2O_8$ 的生成，抑制了

$Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$ 的生成反应。二次铝灰掺量的增加使得体系内部 MgO 含量变多，陶粒在 A4-1175 ℃条件下，生成新物相 $MgAl_2O_4$。以上矿物相的形成有利于通过离子交换机制固化重金属，例如替代钙长石及透辉石中的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 和 Al^{3+}，Si 则更多呈现为 $[SiO_4]^{4-}$ 对重金属阳离子进行吸附[27]。

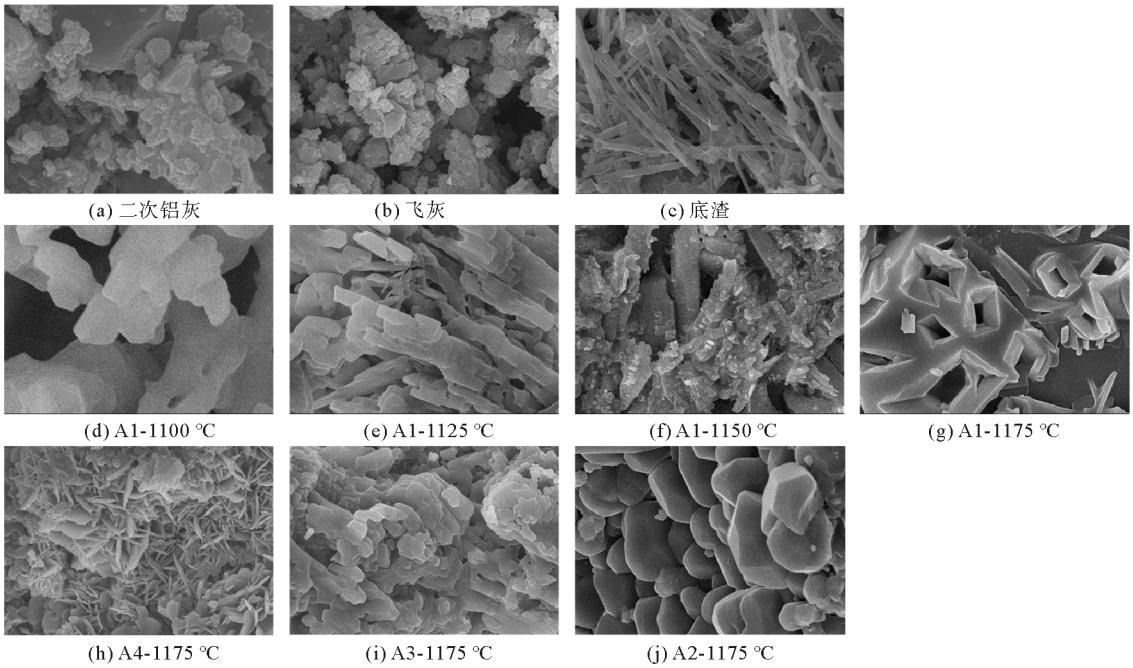

图 6 原料及陶粒的 SEM 图

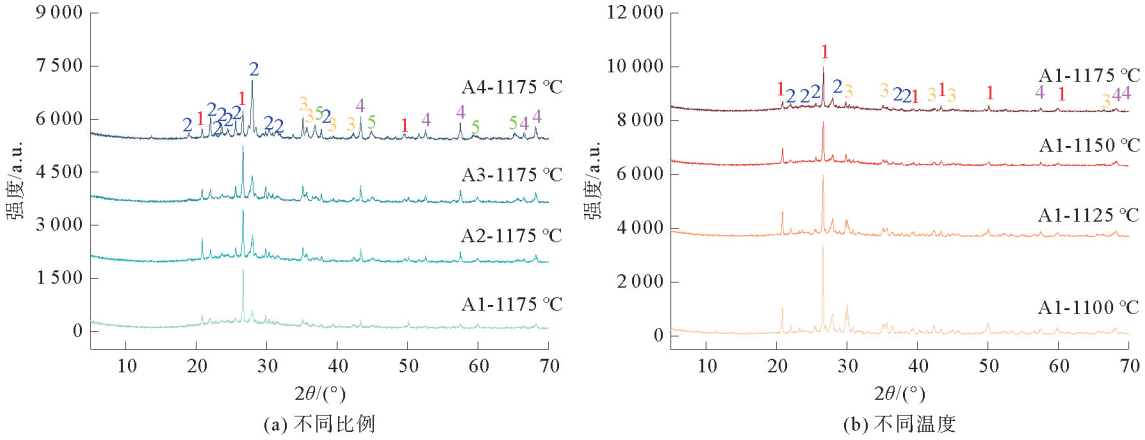

图 7 陶粒的XRD图谱

1—SiO_2；2—$CaAl_2Si_2O_8$；3—$Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$；4—Al_2O_3；5—$MgAl_2O_4$

2.4 陶粒浸出毒性及重金属赋存形态分析

对二次铝灰、飞灰和底渣中不同重金属元素的赋存形态进行提取测定，其中，F1 为酸可提取态(酸溶态)，F2 为可还原态，F3 为可氧化态，F4 为残渣态。各重金属元素赋存形态差异较大，如图 8 所示。二次铝灰中 Cd、Zn 的 F1 较其他元素多，分别占 28%和 21%，Cu、Mn 和 Cr 元素主要以 F4 为主，分别占 91%、87%及 96%。飞灰与底渣中 Zn 和 Cd 元素的 F1 及 F2 较其他元素占比较多，飞灰的 Cu 元素主要以 F2 为主，Mn 元素主要以 F4 为主，底渣的 Cu 和 Mn 元素主要以 F4 为主。飞灰中 Ni、Cr 元素主要以 F4 为主，Pb 元素 F3 占 54%。底渣中 Ni、Pb 和 Cr 元素主要以 F4 为主，分别占 76%、79%和 94%。

选取陶粒 A1 对各温度下重金属元素赋存形态进行测试分析，具体重金属元素赋存形态如图 9 所示。

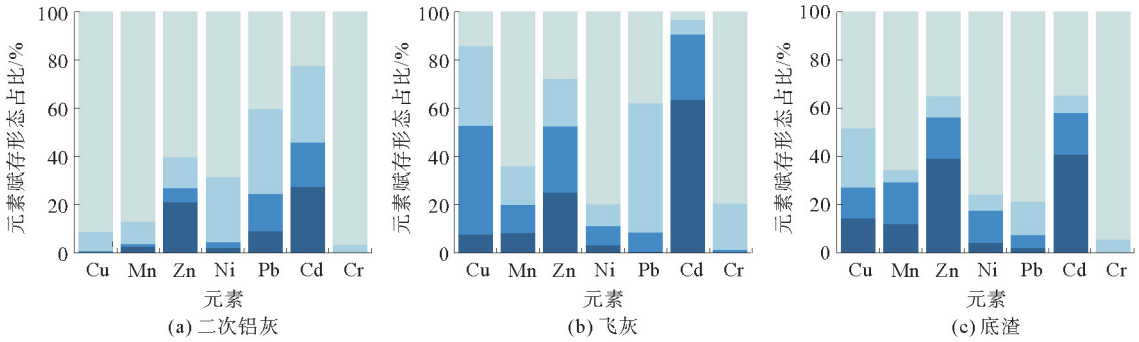

图 8　原料重金属元素赋存形态分布

F4；F3；F2；F1

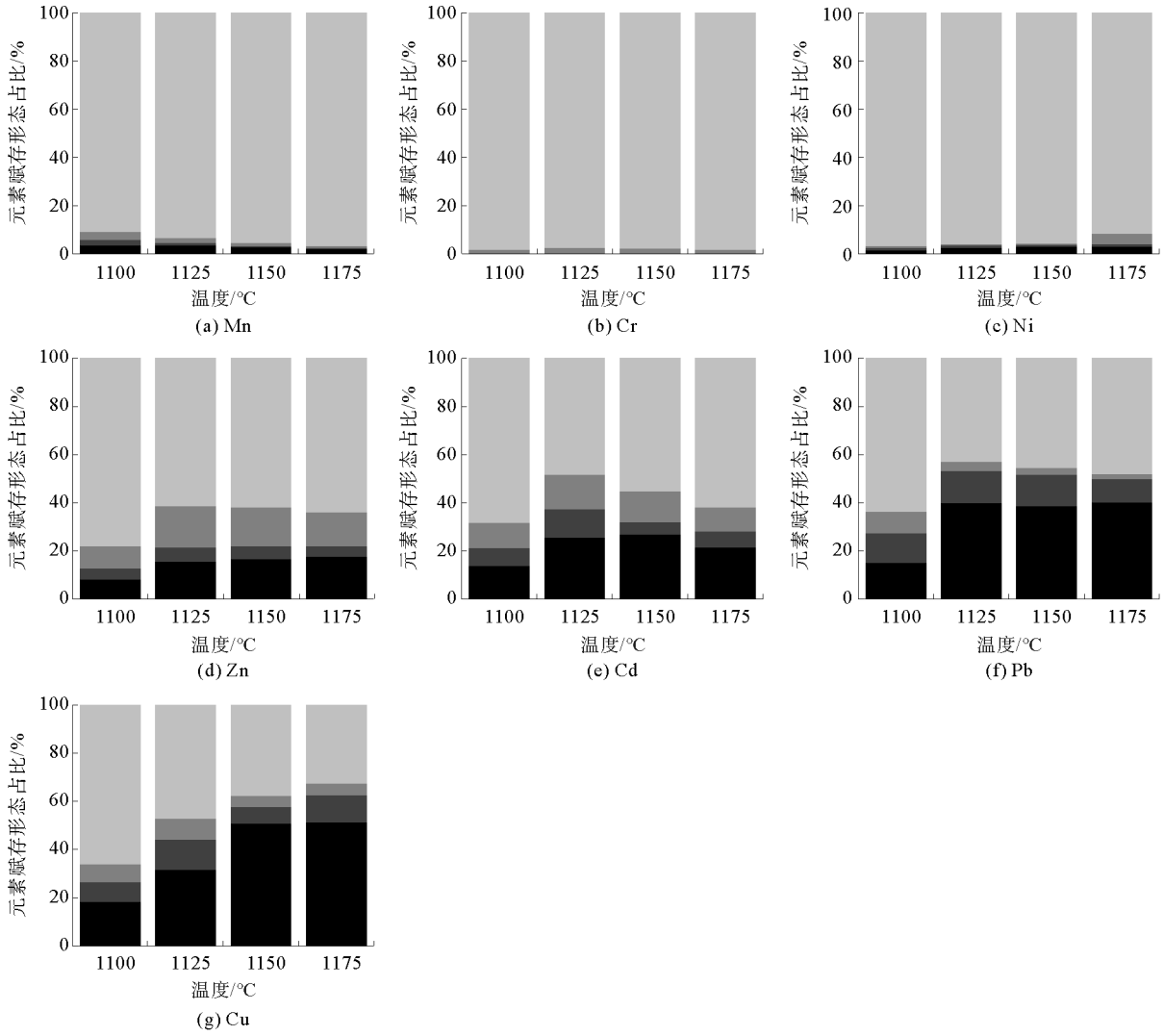

图 9　陶粒A1重金属元素赋存形态分析

F1；F2；F3；F4

由图 9 可以发现，Ni、Mn 和 Cr 元素 3 种元素的 F1、F2 及 F3 之和较少，F4 明显较多，占 95%以上，说明在烧结过程，3 种元素形成了稳定的物相，在酸性条件下不易迁移，在环境中释放风险较小。随着温度的升高，Mn 元素的 F4 占比逐渐提高，F1 占比则下降。对陶粒 A1 在 1100～1175 ℃的温度范围下进行重金属浸出实验，发现 Mn 的浸出浓度从 1100 ℃时的 0.78 mg/L 下降至 1175 ℃时的 0.28 mg/L；Cr 元素的 F4 占比大于 99%，浸出浓度在 1100～1175 ℃为 0.000 37～0.002 10 mg/L；Ni 元素的 F4 在 1175 ℃

为0.083 mg/L，较1100 ℃的0.034 mg/L有所升高。Mn、Cr及Ni的浸出浓度均未超过《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)的限值，高含量的残渣态决定了三者的低浸出浓度。

相较于Mn、Cr及Ni元素，Zn、Cd、Pb及Cu具有一定量F1，Zn和Cd的F1占比约为20%，Pb及Cu部分超过40%。与A1陶粒原料的元素赋存形态相比，在烧结后，Zn及Cd的F1降低，F4升高，说明在烧结过程中，两种元素得到有效固化。随着温度的升高，Zn及Cd的F1较1100 ℃有所升高，Zn的浸出浓度从0.059 mg/L升高至0.35 mg/L，Cd的浸出浓度从0.0028 mg/L升高至0.0079 mg/L。Pb及Cu也呈现相似趋势，Pb的浸出浓度从0.000 25 mg/L升高至0.004 20 mg/L，Cu的浸出浓度从0.064 mg/L升高至1.64 mg/L。由章节2.3可知，陶粒A1在1150 ℃已经熔化，长时间在高温下焙烧导致烧结过度，无定形相结构发生变化，暴露出更多重金属浸出点位[28]，重金属部分逸出。其中，Cu元素的浸出浓度增长过多，可以发现，原料中Cu的F2占比较多，二次铝灰中AlN具有还原性[29]，烧结时提供了一定的还原环境，促进了Cu元素转化至F1，而非F4。有研究发现[30]，Cu在高温下形成的$CuAl_2O_4$，在过高温下，可能分解为CuO、Cu_2O及莫来石，从而导致Cu浸出浓度的进一步提高。

3 结论

1）二次铝灰协同垃圾焚烧飞灰及垃圾焚烧底渣共烧结机理主要表现为二次铝灰中Al及AlN等的氧化，飞灰与底渣中的碳酸盐、氯化物的分解挥发及有机质的燃烧。研究表明，飞灰与底渣的加入可促进氧化反应的进行，降低混合陶粒体系的熔点。

2）随着烧结温度的增加或二次铝灰掺量的减少，陶粒的宏观及微观形貌由粗糙松散向光滑致密转变，可以观察到晶相的出现。烧结陶粒生成新物相钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)及透辉石($Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$)，温度的升高及二次铝灰掺量的增加抑制透辉石相的形成，促进了钙长石相的产生。

3）陶粒重金属保留率呈Mn>Cr>Ni>Cu>Pb>Cd>Zn的趋势，熔融液相有效捕集重金属及其氯化物，促进保留率的增加。Mn、Cr及Ni为不易挥发重金属元素，Cd、Cu、Zn及Pb为易挥发重金属元素。二次铝灰掺量的增加与Ni、Cu及Zn元素的保留率呈正相关，原料比例对重金属保留率的影响比烧结温度更大。烧结陶粒的重金属浸出浓度均满足《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)的要求，其中，Cr、Mn及Ni以残渣态为主，Zn、Cd、Pb与Cu具有一定酸溶态，酸溶态的升高及过度烧结会导致浸出浓度升高，AlN提供还原环境导致重金属的可还原态向酸溶态转变。

综上，制备陶粒过程中使用少量的水，会释放少量氨气，未来考虑使用强压成型陶粒或不与AlN反应的固体胶黏剂；AlN在热处理过程中会提供还原环境，造成部分重金属浸出浓度的增加，未来考虑对二次铝灰进行预处理，去除部分AlN；在与飞灰共处理过程中，易产生二次飞灰，未来应对二次飞灰进行研究，使其可进行重金属回收。

参考文献(References)：

[1] LOU B J，SHEN H L，LIU B，et al. Recycling secondary aluminum dross to make building materials：A review[J]. Construction and Building Materials，2023，409：133989.

[2] REDDY S M，NEERAJA D. Aluminum residue waste for possible utilisation as a material：A review[J]. Sādhanā，2018，43：1-8.

[3] DAVID E，KOPAC J. Aluminum recovery as a product with high added value using aluminum hazardous waste[J]. Journal of Hazardous Materials，2013，261：316-324.

[4] GIL A. Management of salt cake generated at secondary aluminum melting plants by disposal in a controlled landfill：Characteristics of the controlled landfill and a study of environmental impacts[J]. Environmental Engineering Science，2007，24(9)：1234-1244.

[5] SHINZATO M C，HYPOLITO R. Effect of disposal of aluminum recycling waste in soil and water bodies[J]. Environmental Earth Sciences，2016，75(7)：1-10.

[6] WANG C，LI S，GUO Y，et al. Comprehensive treatments of aluminum dross in China：A critical review[J]. Journal of Environmental Management，2023，345：118575.

[7] LI Y，QIN Z Y，LI C L，et al. Hazardous characteristics and transformation mechanism in hydrometallurgical disposing strategy of secondary aluminum dross[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering，2021，9(6)：106470.

[8] YANG Q，LI Q，ZHANG G F，et al. Investigation of leaching kinetics of aluminum extraction from secondary aluminum dross with use

of hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy，2019，187：158-167.

[9] PEI J，PAN X L，QI Y F，et al. Preparation and characterization of ultra-lightweight ceramsite using non-expanded clay and waste sawdust[J]. Construction and Building Materials，2022，346：128410.

[10] WANG H，CHEN Z W，LIU L L，et al. Synthesis of a foam ceramic based on ceramic tile polishing waste using SiC as foaming agent[J]. Ceramics International，2018，44(9)：10078-10086.

[11] LIU Y，YANG J J，SHEN H L，et al. Synthesis of porous glass ceramics with hierarchical and interconnected pores from secondary aluminum dross and waste glass[J]. Ceramics International，2022，48(23)：34364-34373.

[12] LIU Y，SHEN H L，ZHANG J J，et al. High strength porous ceramics and its potential in adsorption and building materials：A short process to co-disposal secondary aluminum dross and quicklime[J]. Construction and Building Materials，2023，395：132292.

[13] LIU J，XIE G，WANG Z，et al. Manufacture of alkali-activated cementitious materials using municipal solid waste incineration (MSWI) ash：Immobilization of heavy metals in MSWI fly ash by MSWI bottom ash[J]. Construction and Building Materials，2023，392：131848.

[14] WU L S，LIU K，ZHOU Y，et al. Predicting the thermodynamics of aluminum dross denitrification of flue gas[J]. Calphad，2021，74：102315.

[15] GU Q Y，WU W，JIN B S. Investigation of thermal characteristics of municipal solid waste incineration fly ash under various atmospheres：A TG-FTIR study[J]. Thermochimica Acta，2019，681：178402.

[16] WU X，GU F，SU C，et al. Preparing high-strength ceramsite from ferronickel slag and municipal solid waste incineration fly ash[J]. Ceramics International，2022，48(23)：34265-34272.

[17] CHIMENOS J M，SEGARRA M，FERNANDEZ M A，et al. Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator[J]. Journal of Hazardous Materials，1999，64(3)：211-222.

[18] CHEN B，PERUMAL P，ILLIKAINEN M，et al. A review on the utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash as a mineral resource for construction materials[J]. Journal of Building Engineering，2023，71：106386.

[19] XIE H，GUO Z H，XU R，et al. Synergistic effect of inorganic salt and AlN removal in the secondary aluminum dross during the roasting process[J]. Journal of Alloys and Compounds，2023，966：171518.

[20] LI C，SONG B，CHEN Z，et al. Immobilization of heavy metals in ceramsite prepared using contaminated soils：Effectiveness and potential mechanisms[J]. Chemosphere，2023，310：136846.

[21] HE D，HU H，JIAO F，et al. Thermal separation of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash：A review[J]. Chemical Engineering Journal，2023，467：143344.

[22] KUBONOVÁ L，LANGOVÁ Š，NOWAK B，et al. Thermal and hydrometallurgical recovery methods of heavy metals from municipal solid waste fly ash[J]. Waste Management，2013，33(11)：2322-2327.

[23] ZHAN X Y，WANG Y，LI C，et al. Migration，solidification/stabilization mechanism of heavy metal in lightweight ceramisite from co-sintering fly ash and electrolytic manganese residue[J]. Process Safety and Environmental Protection，2023，173：485-494.

[24] JIAO F，MA X L，LIU T，et al. Effect of atmospheres on transformation of heavy metals during thermal treatment of MSWI fly ash：By thermodynamic equilibrium calculation[J]. Molecules，2021，27(1)：131.

[25] LIU Z，GUO R X，PAN T H，et al. Preparation of ceramsite from low-silicon red mud (LSRM)：Effects of Si-Al ratio and sintering temperature[J]. Ceramics International，2023，49(21)：34191-34204.

[26] ZHANG H，CORKHILL C L，HEATH P G，et al. Effect of Zn-and Ca-oxides on the structure and chemical durability of simulant alkali borosilicate glasses for immobilisation of UK high level wastes[J]. Journal of Nuclear Materials，2015，462：321-328.

[27] XU L，LI X，LIU Y，et al. Recovery of low phosphorus iron from steel slag using secondary aluminum dross as the reductant[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering，2023，11(5)：110973.

[28] YUE Y，ZHANG J，SUN F C，et al. Heavy metal leaching and distribution in glass products from the co-melting treatment of electroplating sludge and MSWI fly ash[J]. Journal of Environmental Management，2019，232：226-235.

[29] SHEN H L，LIU B，ZHANG J J，et al. Homogeneous reduction for heavy metals from pickling sludge with aluminum nitride from secondary aluminum dross in aluminosilicate melt 'solution'environment[J]. Journal of Cleaner Production，2022，362：132358.

[30] TANG Y Y，CHUI S S-Y，SHIH K，et al. Copper stabilization via spinel formation during the sintering of simulated copper-laden sludge with aluminum-rich ceramic precursors[J]. Environmental Science & Technology，2011，45(8)：3598-3604.

（责任编辑　赵金环；英文校审　程文华）