

# 一水硬铝石赤泥钙化转型过程的实验研究

解立群, 张延安  
(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 针对拜耳法生产氧化铝过程中排放的高碱性赤泥无法大规模处理这一世界性难题, 提出了钙化-碳化法处理赤泥新工艺. 首先将赤泥进行钙化转型, 脱去其中的碱; 再将转型后的钙化赤泥与  $\text{CO}_2$  反应, 回收赤泥中的氧化铝. 并考察了温度、钙硅比及液固比等重要条件对赤泥钙化转型过程的影响. 实验表明, 一水硬铝石赤泥适宜的钙化条件为: 温度  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , 钙硅物质的量比  $2.5:1$ , 液固比  $3:1$ . 钙化转型后, 赤泥中的  $w(\text{Na}_2\text{O})$  由  $6.70\%$  降至  $0.35\%$ . XRD 分析表明, 赤泥经钙化转型后原先含碱的物相消失, 钙化过程产生的主要物相为水化石榴石.

**关 键 词:** 赤泥; 钙化; 水化石榴石; 碱; 物相转型  
**中图分类号:** X 758      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-3026(2018)11-1614-05

## Experimental Study on Calcification Process of Diaspore Bayer Red Mud

XIE Li-qun, ZHANG Ting-an  
(Key Laboratory of Ecological Utilization of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ting-an, E-mail: zta2000@163.net)

**Abstract:** Large scale utilization of high alkalinity red mud generated in Bayer process is becoming a worldwide problem. Aiming at this problem, a novel calcification-carbonation process is proposed. Firstly, red mud was treated with lime, where the silicon phase is converted into hydrogarnet and alkali is removed. Then, calcification residue is decomposed by  $\text{CO}_2$  and alumina is recovered. The effect of calcification temperature, Ca-Si molar ratio, and liquid-solid ratio on alkali content in calcification process were investigated. The results indicate that the  $w(\text{Na}_2\text{O})$  in red mud reduces from  $6.70\%$  to  $0.35\%$  at reaction temperature of  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , Ca-Si molar ratio of  $2.5:1$ , liquid-solid ratio of  $3:1$ . Moreover, the XRD results show that diffraction peak of the alkali in red mud disappears after the calcification transformation, and hydrogarnet is the main phase.

**Key words:** red mud; calcification; hydrogarnet; alkali; phase transformantion

赤泥是氧化铝生产过程排出的固体废物, 因为其具有强碱性, 如何处置赤泥已成为全世界关注的问题<sup>[1]</sup>. 以前赤泥问题主要采用填海排放的方式来处理, 但近年来人们环保意识增强, 填海排放赤泥已被明令禁止, 目前筑坝堆存已成为赤泥的主要处理方式. 但筑坝堆存这种方式占用大量土地, 且建坝与维护费用高, 以 200 万吨级的氧化铝生产企业为例, 其配套的赤泥堆场面积大约为 600 亩, 且一吨赤泥一年的维护费用高达 50 ~ 100 元, 这无疑间接增加了企业生产氧化铝的成本. 我国赤泥堆存总量现已超过 4 亿 t, 其中有部分氧化铝生产企业直接将赤泥浆排放放在旷野. 大量赤泥未得到充分的处理, 高盐度强碱性赤泥废液会造成水体、土壤的严重碱化, 导致一系列环保问题<sup>[2-6]</sup>. 所以, 赤泥的无害化处理与综合利用, 是氧化铝工业亟待解决的课题. 赤泥中的钠碱主要以两种形式存在: 一种是附碱, 即溶出后赤泥中附着的未完全洗涤的碱液, 由于目前拜耳法工艺基

本采用多级逆流洗涤系统,洗涤效率高,赤泥中的附碱含量仅占少部分;另一种为固体碱,是铝土矿溶出过程中产生的脱硅产物(DSP),主要物相组成为水合铝硅酸钠,该相的存在不仅导致赤泥碱性升高,而且会带走大量的氧化铝.因此,需要采用化学反应破坏水合铝硅酸钠的结构.本课题组提出了一种“钙化-碳化”法处理拜耳法赤泥的新工艺<sup>[7-8]</sup>.首先通过钙化转型将赤泥中的水合铝硅酸钠转化为水化石榴石,再用CO<sub>2</sub>对钙化产物(水化石榴石)进行碳化分解,得到以硅酸钙、碳酸钙以及氢氧化铝为主的分解产物,最后通过溶铝提取其中的氧化铝.最终产物是以硅酸钙和碳酸钙为主要组成的新型结构赤泥.

本课题组已对三水铝石型铝土矿的拜耳法赤泥做了比较全面系统的研究,使得转型赤泥的w(Na<sub>2</sub>O)降到了0.5%以下<sup>[9]</sup>.但我国一水硬铝石型铝土矿资源比较丰富<sup>[10]</sup>,因此本研究试图将钙化-碳化法应用于一水硬铝石拜耳法赤泥上.本文采用实验手段研究了一水硬铝石拜耳法赤泥钙化反应的工艺参数,为新工艺的工业化应用提供了实验依据.

## 1 实验原料与方法

### 1.1 实验原料

实验所用的一水硬铝石拜耳法赤泥来自河南省某氧化铝厂,是经拜耳法溶出一水硬铝石铝土矿后的废渣,该赤泥的化学元素分析和XRD图谱如表1和图1所示.

表 1 赤泥的化学成分(质量分数)						
Table 1 Chemical composition of red mud						
(mass fraction)						%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	L. O. I
22.20	21.3	11.43	16.31	6.70	3.26	12.92

图1表明,该赤泥的主要物相组成钙霞石,铝硅酸钠,钙水化石榴石以及赤铁矿.含碱的物质主要以钙霞石与铝硅酸钠的形态存在.

### 1.2 实验方法

将固相(赤泥及氧化钙)和液相(蒸馏水)按照所需量置于反应釜中混合,将釜密封,检查气密性后开启搅拌装置,转速为300 r/min;安上加热装置加热,升至设定温度开始计时,保持设定温度至所需时间;待反应结束后,卸下加热装置,让釜体自然降温,降至100℃左右时,可通入冷却水来加速降温;釜体温度降至60℃以下,取出物料,进

行固液分离,保留固相,将其放入鼓风干燥箱中烘干.固相样品的化学成分分析采用理学公司ZSX100e型X射线荧光光谱仪.物相分析使用布鲁克公司D8型X射线衍射仪(铜靶),衍射角范围为10°<2θ<90°,扫描速率0.1s/步,步长0.02°.其中钠碱含量通常用w(Na<sub>2</sub>O)来表示,文中的w(Na)为检测结果,w(Na<sub>2</sub>O)为分子式换算结果.

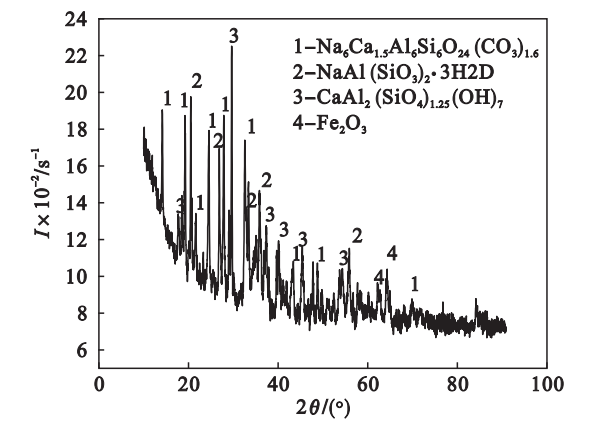


图 1 赤泥的 XRD 分析  
Fig. 1 XRD patterns of the red mud

## 2 实验结果与讨论

以钙化渣中钠碱含量为判断标准,考察了温度、钙硅比(物质的量比)及液固比因素对赤泥钙化过程的影响.

### 2.1 温度的影响

为研究温度对钙化反应的影响规律,本组实验固定钙硅物质的量比为2:1,液固比为6:1,搅拌转速为300 r/min,转型时间为1 h,考察100~180℃范围内温度对赤泥钙化转型效果的影响,实验结果如图2所示.

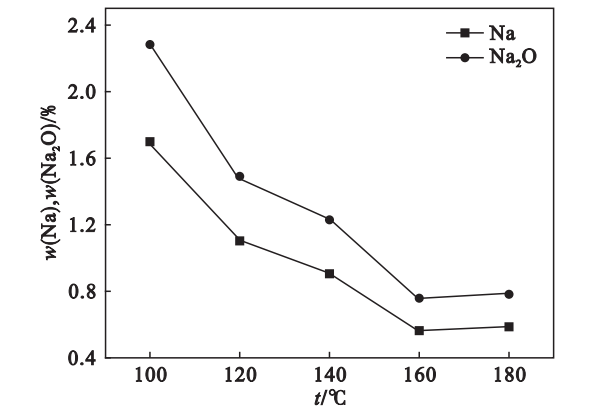


图 2 温度对钙化渣中钠碱含量的影响  
Fig. 2 Effect of temperature on alkali content in calcified red mud

由图 2 可以看出,温度在 100 ~ 160 ℃时,钙化渣中的  $w(\text{Na}_2\text{O})$  随着温度升高而大幅下降,在 160 ℃时碱含量降至最低,仅为 0.76%,这表明温度升高有利于赤泥的钙化转型.但超过 160 ℃后,  $w(\text{Na}_2\text{O})$  基本不再变化,因此,160 ℃为该赤泥适宜的转型温度.

2.2 钙硅物质的量比的影响

本节主要研究氧化钙加入量对钙化反应的影响规律,实验固定温度为 160 ℃,保温时间为 1 h,液固比为 6:1,搅拌转速为 300 r/min,考察钙硅物质的量比分别为 1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 时对钙化反应的影响,结果如图 3 所示.

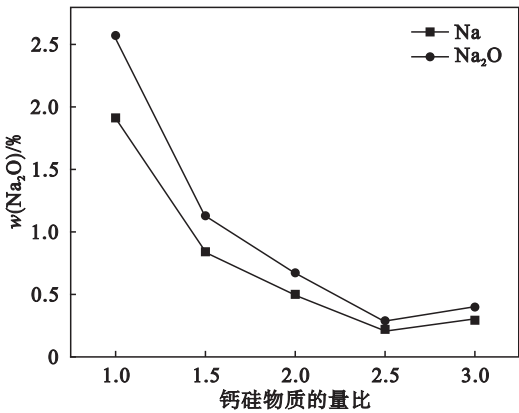


图 3 钙硅比对钙化渣钠碱含量的影响  
Fig. 3 Effect of calculating  $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$  on alkali content in calcified red mud

由图 3 可以看出,随着氧化钙添加量的增加,赤泥钙化渣中的  $w(\text{Na}_2\text{O})$  基本呈现出持续下降的趋势.当钙硅比增加到 2.5 时,  $w(\text{Na}_2\text{O})$  降至 0.28%,但当钙硅比增加到 3.0 时,  $w(\text{Na}_2\text{O})$  并未继续降低,甚至还有微弱上升的趋势.

提高  $w(\text{CaO})$  并不能使赤泥中的  $w(\text{Na})$  降至零.钙化转型过程的实质是赤泥中的水合铝硅酸钠(方钠石和钙霞石)转变为水化石榴石,有文献表明水合铝硅酸钠与水合铝硅酸钙(钙水化石榴石)会保持一定平衡<sup>[11]</sup>.因此,仅靠增大钙硅比并不能完全将赤泥中碱除去.当  $\text{CaO}$  添加量过高时,多余的氧化钙与铝或硅结合,生成水合钙铝化合物或水合钙硅化合物,影响了水化石榴石的形成.同时,过量的氧化钙在钙化后以氢氧化钙形式存在,氢氧化钙在碳化过程容易转变为碳酸钙,消耗  $\text{CO}_2$ ,影响水化石榴石的分解.因此,赤泥钙化转型适宜的钙硅物质的量比为 2.5:1.

2.3 液固比的影响

液固比是指反应体系液体体积与固体质量之比,其对反应具有实际意义.赤泥的钙化是在水溶液

中进行的,液固比的大小决定着整个流程的物料流量,影响设备选型和经济技术指标.本节主要研究液固比对钙化反应的影响规律,实验固定温度为 160 ℃、保温时间 1 h,钙硅物质的量比 2.5:1,搅拌转速为 300 r/min,考察液固比分别为 6:1,5:1,4:1,3:1,2:1 时对钙化反应的影响,结果如图 4 所示.

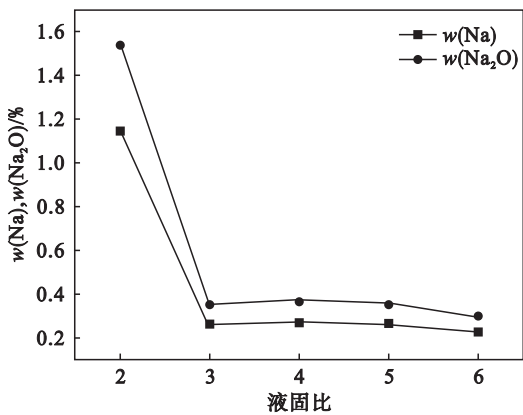


图 4 液固比对钙化渣中钠碱含量的影响  
Fig. 4 Effect of calculating L/S on alkali content in calcified red mud

由图 4 可以看出,随着液固比由 6:1 降低到 3:1,钙化渣中的  $w(\text{Na}_2\text{O})$  由 0.3% 增高到 0.35%,呈微弱上升的趋势.当液固降到 2:1 时,钙化渣  $w(\text{Na}_2\text{O})$  急剧上升,达到了 1.54%.赤泥钙化过程实质是钙对赤泥钠硅渣中钠的取代反应,氧化钙与水合硅铝酸钠反应通过两个途径实现:第一种是氢氧化钙溶于水转化为低浓度离子形态,离子形态的氢氧化钙与水合铝硅酸钠作用,从而生成水化石榴石;第二种是固态氢氧化钙(或为未反应完全的氧化钙)与赤泥中水合硅铝酸钠碰撞,直接生成钙水化石榴石.液固比下降时,第一种作用减弱,而第二种作用会增强,因此当液固比降低到过低时,由于固体含量过大,反应体系的流动性大大降低,导致了两种作用同时下降<sup>[12]</sup>.但液固比在由 6:1 降低到 3:1 时,均达到了满意的转型效果,考虑到控制物料流量因素,适宜的液固比为 3:1,此条件下,得到的钙化渣  $w(\text{Na}_2\text{O})$  为 0.35%.

2.4 钙化渣表征

最佳钙化条件下(温度 160 ℃,钙硅物质的量比 2.5:1,液固比 3:1)的钙化渣的相关元素的分析结果(质量分数,%)为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14.0,  $\text{CaO}$  36.7,  $\text{SiO}_2$  13.77,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.35.

图 5 为钙化过程所得钙化渣的 XRD 图谱.从图 5 可以看出,赤泥经过钙化脱碱后,铝硅酸钠几乎不存在,说明钙化进行的比较充分,转型效

果佳.

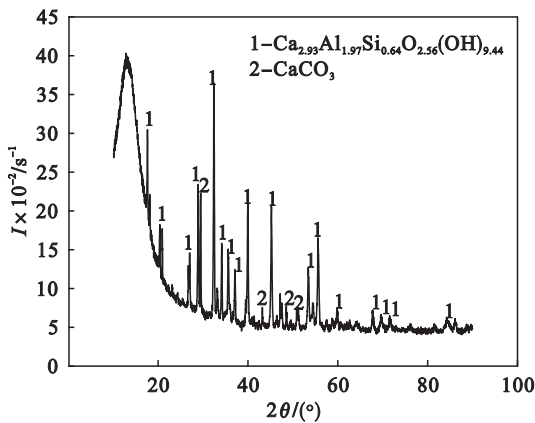


图 5 赤泥钙化渣物相

Fig. 5 XRD patterns of calcified red mud

图 6 为赤泥与钙化渣的 SEM 图. 从图 6a 可以看出由于拜耳法赤泥中物质结晶度低,原赤泥呈疏松多孔结构. 从图 6b 看出,赤泥钙化以后,钙化渣呈类球状结构,颗粒表面致密光滑,该颗粒为钙化生成的水化石榴石. 赤泥与钙化渣的粒度性质如表 2 及图 7 所示.

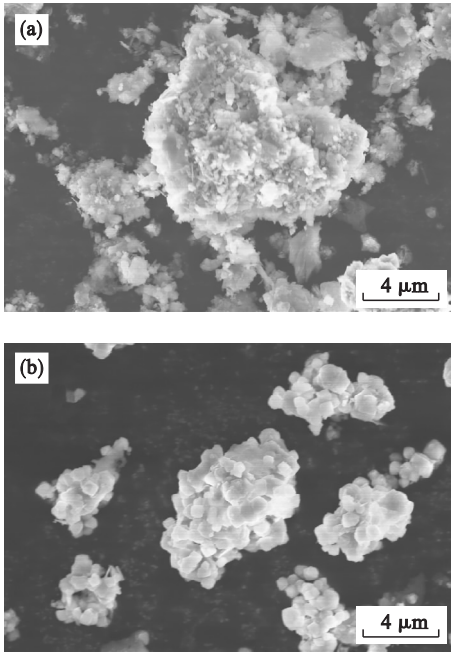


图 6 原赤泥和钙化渣的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of red mud and calcified residues

(a)—原赤泥; (b)—钙化渣.

表 2 粒度分析

Table 2 Particle size analysis

样品	一致性	$D_v(10)$ μm	$D_v(50)$ μm	$D_v(90)$ μm
赤泥	1.925	1.11	5.76	33.2
钙化渣	2.044	1.47	6.14	39.7

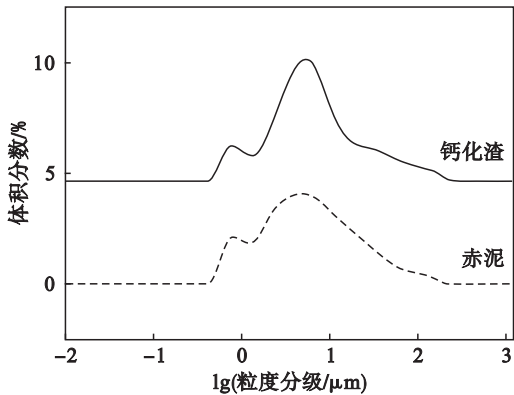


图 7 原赤泥和钙化渣的粒度分布

Fig. 7 Size distribution images of red mud and calcified residues

### 3 结 论

1) 一水硬铝石拜耳法赤泥脱碱钙化转型的最佳工艺条件:温度 160 ℃,液固比 3:1,钙硅物质的量比 2.5:1,转型后的赤泥  $w(\text{Na}_2\text{O})$  仅为 0.35%.

2) 分析表明:钙化渣中物相主要为水化石榴石,原赤泥中的铝硅酸钠相几乎完全不存在,表明钙化进行得较充分,转型效果佳,为后续实验提供了很好的条件.

3) 钙化渣含碱量低,利用钙化-碳化法处理赤泥的终渣理论上不含碱,可实现拜耳法赤泥的无害化处理,可解决赤泥占用土地等问题,改善氧化铝工业固体废弃物排放量高的现状.

### 参考文献:

[1] 邱竹贤. 有色金属冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988:11-13.  
( Qiu Zhu-xian. Nonferrous metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,1988:11-13. )  
[2] Liu C J, Li Y Z, Luan Z K, et al. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19 ( 10 ): 1166-1170.  
[3] Liu Q, Xin R R, Li C C, et al. Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25 (4): 823-827.  
[4] Zhang K Y, Hu H P, Zhang L J, et al. Effects of polymeric flocculants on settlement of Bayer red mud generated from Chinese diaspora bauxite [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2008, 8 (2): 267-273.  
[5] Vincenzo M S, Renzo C. Bauxite red mud in the ceramic industry: part 1. thermal behaviour [J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2000, 20 (3): 235-244.  
[6] Vincenzo M S, Renzo C, Stefano M. Bauxite red mud in the ceramic industry: part 2. production of clay based ceramics [J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2000, 26 (5): 485-493.



