

## 赤泥中氧化钠和氧化铝的回收

马淑花<sup>1,2</sup>, 郑诗礼<sup>1</sup>, 张懿<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程实验室, 北京 100080;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**介绍了国内外赤泥中氧化钠和氧化铝的回收方法和最新研究进展。氧化钠的回收方法主要有氧化钙法和碳酸钠法, 氧化铝的回收方法主要有酸溶法、生物法和最新开发的碳酸钠分解法。同时对这些方法的工艺原理和特点进行了分析。并指出: 随着铝土矿品位的逐年下降, 能综合回收氧化钠和氧化铝的高压水化法(属于氧化钙法)是非常具有应用前景的方法。

**关键词:**赤泥; 氧化钠; 氧化铝; 高压水化法

**中图分类号:**TQ131.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)01-0027-05

赤泥是氧化铝生产过程中排出的工业含碱废渣, 由于铝土矿含铁较高, 残渣外观往往像红色的泥土, 故名“赤泥”。一般情况下, 每生产 1t 氧化铝排出 0.5 ~ 1.5t 赤泥<sup>[1,2]</sup>。据统计, 2005 年我国氧化铝产量为 851 万 t, 年排出的赤泥达到 1000 万 t 左右, 而且氧化铝产量每年都以 20% 以上的速度增长, 因此赤泥量也将随之大幅增长。仅中铝河南分公司自 1957 年建厂投产以来已累计排放赤泥约 3000 万 t。全国赤泥累计排放量上亿吨, 数量相当惊人。

目前国内外对赤泥的处置还没有一个合适的方法, 大都采用筑坝堆放处理。该方法不仅占用大量农田, 耗用大量资金兴建庞大的赤泥堆场和支付高额为维护费用(仅中铝河南分公司用于赤泥堆场的维护费用每年就超过 6000 万元), 而且对周围环境以及地下水造成污染, 严重破坏了自然生态环境, 也制约了氧化铝工业的发展<sup>[3]</sup>。如我国某厂采用平地高台法, 赤泥堆场已堆存赤泥 1800 余万 t, 坝高 50m。由于未采取任何防渗措施, 赤泥废液污染地下水源 200 ~ 700m, 使该地区地下水永久性碱化<sup>[4]</sup>。为了从根本上消除赤泥的危害, 适应氧化铝工业可

持续发展的迫切需要, 国内外对赤泥中的有价元素进行了综合回收利用, 尤其是回收氧化钠和氧化铝方面做了大量的研究工作, 本文就其最新进展进行了总结和分析。

### 1 赤泥的化学成分和物相组成

氧化铝生产中不同的生产方法得到的赤泥, 其化学成分和物相组成均存在差异, 因此其综合回收与利用的方法也不尽相同。赤泥按生产方法可分为烧结法赤泥、联合法赤泥和拜尔法赤泥。拜尔法赤泥中主要含有钙水化石榴石、铝硅酸钠、赤铁矿、针铁矿以及锐钛矿和未反应的一水硬铝石<sup>[5]</sup>, 而烧结法或者联合法赤泥含有大量的硅酸二钙及碳酸钙, 另含一定数量的铁酸盐、钙钛矿以及少量的 K-Na 的铝酸盐等<sup>[6]</sup>。由于我国铝土矿系一水硬铝石型铝土矿, 且中低品位铝土矿占 80% 以上, 因此烧结法赤泥和联合法赤泥在我国占 90%<sup>[7]</sup>。

表 1 为拜尔法赤泥和烧结法赤泥的化学组成。从表中可以看出, 赤泥中含有大量的氧化铝、氧化钠以及其他有价金属, 尤其是拜尔法赤泥中含有 25% 以上的氧化铝和 10% 左右的氧化钠。如果不对赤

收稿日期: 2007-05-28

基金项目: 863 高科技计划(2005AA647010)

作者简介: 马淑花(1970-), 女, 工程师, 博士研究生, 主要从事氧化铝生产工艺研究。

表1 赤泥的化学成分/%

| 项 目   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO       | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | A/S     |
|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------|-------------------|------------------|---------|
| 拜尔法赤泥 | 16.5~32.7                      | 6.1~17.3         | 7.6~29.4                       | 11.0~26.7 | 3.2~10.6          | 0.05~7.5         | 1.4~2.7 |
| 烧结法赤泥 | 6.9~9.4                        | 17.1~22.4        | 5.0~12.8                       | 35.5~46.8 | 2.4~3.9           | 1.9~6.8          | 0.3~0.5 |

泥进行回收处理,不仅会污染环境,而且还是一种资源的浪费。

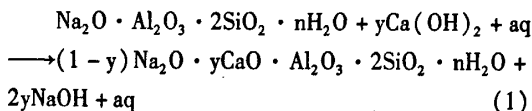
## 2 赤泥中氧化钠的回收

赤泥中氧化钠的回收方法大致可分为酸法和碱法。酸法就是将酸性气体或盐酸等加入到赤泥浆中,沉淀分离二氧化硅后再回收氧化钠。因赤泥呈强碱性,需要耗用大量酸性物质,因而酸法没有得到广泛应用。相反,碱法得到了各国科研工作者的重视,取得了长足的进步,已成为回收赤泥中氧化钠的主要方法,它可分为氧化钙法和碳酸钠法。

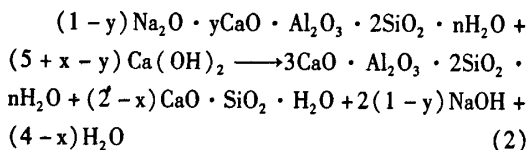
### 2.1 氧化钙法

氧化钙法分为常压法和加压法。

氧化钙常压法<sup>[8-9]</sup>的依据是赤泥中的主要成分铝硅酸钠在常压和一定温度下,能够与氢氧化钙反应生成水合铝硅酸钠钙,其反应方程式如下所示:



由于在  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  系中低浓度区的稳定相是水化石榴石和水合硅酸钙,所以水合铝硅酸钠钙在有  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在时会分解,生成硅饱和度高的水化石榴石,其反应式如下所示:

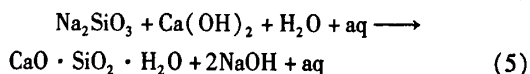
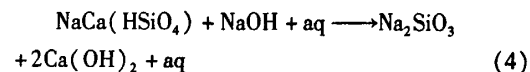
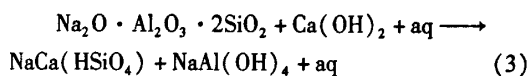


依据这个原理,在 95℃ 下钠硅渣脱钠率达 95% 以上,钠硅比 N/S 可以降到 0.1 以下,处理后的赤泥完全可以达到外排的要求。回收得到的稀氢氧化钠溶液可以通过介质压滤、芯式精滤以及电渗析等工序,得到 80g/LNa<sub>2</sub>O 的氢氧化钠溶液,小于 0.5g/LNa<sub>2</sub>O 的工业用水返回原系统使用。

加压法<sup>[10]</sup>是近几十年来前苏联、匈牙利和我国科研工作者一直在研究的湿法处理钠硅渣等高硅含铝原料的新工艺,主要有高压水化法和水热法等方法。高压水化法是在 280~300℃ 温度下,添加石

灰,用高  $\alpha_K$  (即溶液  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的分子比) 溶液处理赤泥,溶出后得到  $\alpha_K$  为 12~14 的铝酸钠溶液。这种方法能综合回收其中的氧化铝和氧化钠,弃渣中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量 < 1%, A/S < 0.5, 高  $\alpha_K$  的铝酸钠溶液通过铝酸钠结晶获得低  $\alpha_K$  的铝酸钠溶液,再经过分解得到氢氧化铝,氧化钠返回系统循环使用。

高压水化法的基本原理可用如下反应方程式表示:



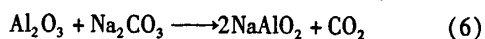
这样,通过上述反应,氧化铝和氧化钠进入溶液中回收利用,二氧化硅以水合硅酸钙的形式排出系统,达到综合提取氧化钠和氧化铝的目的。

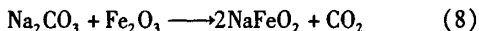
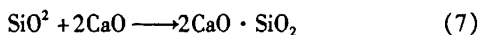
水热法采用较前者稍宽松的条件,用  $\alpha_K = 4.0$  左右的溶液来处理赤泥,赤泥中碱的回收率可达 80%~90%,但氧化铝回收率低,只有 10%~20%,处理后的赤泥铝硅比仍大于 1。

加压氧化钙法尤其是高压水化法因其能够高效综合回收氧化钠和氧化铝且操作条件温和而备受青睐,虽然该法还没有获得工业应用,但仍不失为一种非常具有前景的技术。我国已故氧化铝专家陈念贻曾指出<sup>[11]</sup>,将成本低廉的传统拜尔法和高压水化法相结合,是利用我国中品位铝土矿生产氧化铝的一条新途径。

### 2.2 碳酸钠法

碳酸钠法<sup>[12]</sup>回收氧化钠其实质就是我们普遍采用的烧结法,由于碳酸钠法对矿石品位要求低,原则上在回收氧化铝时不造成氧化钠的损失,可实现氧化铝和氧化硅的分离,因此目前在我国有多家氧化铝生产企业采用该法生产氧化铝。首先,在 1000℃ 以上高温下赤泥中的氧化物转变为铝酸钠、铁酸钠、原硅酸钙和钛酸钙。其主要反应如下:





在溶出条件控制适当时,铝酸钠溶于水进入溶液,原硅酸钙、钛酸钙以及铁酸钠分解得到的氢氧化铁全部进入沉淀,从而使得氧化钠和氧化铝得以回收。

在烧结过程中还可添加部分还原剂,如炭或者煤等,使其中的氧化铁还原成铁,以便铁的磁选分离<sup>[13]</sup>。

### 3 赤泥中氧化铝的回收

赤泥中氧化铝的回收,除了上述回收氧化钠的同时可以回收氧化铝外,其他的方法主要有酸溶法、熔融-酸溶-萃取耦合法、生物法和碳酸钠分解法。

#### 3.1 酸溶法

酸溶法<sup>[14]</sup>就是将盐酸或者硫酸等酸性物质加入到赤泥浆中使铁、铝、钙等充分溶解,首先分离出不溶性二氧化硅。溶液中含有的二氧化钛通过水解沉淀析出,然后调整溶液的 pH 值达到 11~13,此时铁以氢氧化铁的形式析出。过滤分离后得到铝酸钠溶液,铝酸钠溶液再通过 pH 值调整析出氢氧化铝,从而实现逐级分离铁、铝,最终达到回收氧化铝等氧化物的目的。该法虽然操作条件温和,可以实现二氧化硅、二氧化钛、氢氧化铁和氢氧化铝的初步分离,但是在整个处理过程中 pH 值由高到低反复多次,流程复杂,且不能有效分离赤泥中含有的氧化钙。因此,利用该法不能得到较纯的氧化铝,这对于目前传统的加钙拜耳法所得赤泥的处理有一定的局限。

#### 3.2 熔融-酸溶-萃取耦合法

熔融-酸溶-萃取耦合法<sup>[15]</sup>,顾名思义就是将熔融、酸溶和萃取相结合实现氧化铝的回收。该法可以综合提取生铁、二氧化钛和氧化铝。首先,将赤泥、白云石和少量的焦炭以及粘土类粘合剂混合、造粒后缓慢加热到 1100℃ 烧结 1h,然后再加入少量的焦炭升温到 1550℃,恒温 30min,熟料冷却到室温后用磁选分离出生成的生铁。分离生铁后的料渣用硫酸充分浸取,过滤分离不溶物。滤液先通入 SO<sub>2</sub> 气体还原其中少量的三价铁,调整 pH 值后采用含有 5% D2EHPA 的煤油萃取二氧化钛,油相用 10% 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反萃得到 TiO(OH)<sub>2</sub>,液固分离后 TiO(OH)<sub>2</sub> 在 1000℃ 下煅烧得到 TiO<sub>2</sub>。萃余相调整 pH 值到 3 左右,分离二氧化硅后蒸发结晶出 Al<sub>2</sub>

(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O,该硫酸盐煅烧得到氧化铝。对于富含氧化铁的赤泥来说,由于该法能够得到纯度较高(含铁 95.68%)的生铁,因此是一个很好的处理方法,而且通过萃取提纯,可以得到颜料级二氧化钛。但是赤泥的两段焙烧无疑增加了处理的成本,给处理过程的经济性带来了不利的影响。

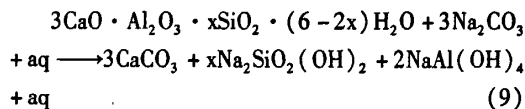
#### 3.3 生物法

由于生物冶金具有经济、有效以及对环境友善的特点,目前已经得到许多国家的重视,并显示了巨大的潜力和广阔的前景<sup>[16-17]</sup>。Pascale Vachon 等<sup>[18]</sup>对生物法处理赤泥回收氧化铝进行了较为详细的研究。他们分别采用本土产硫酸杆菌和纯的黑曲霉(ATCC10108)、青霉(ATCC6275)、筒青霉(ATCC32098)和绿色木霉(ATCC48705)等四种真菌在 28℃ 下进行了实验研究,在采用本土产硫酸杆菌处理赤泥时,8d 后 47% 的铝能够溶解回收。在采用真菌处理赤泥的研究中,发现筒青菌比其他三种真菌更具有良好的溶解铝的能力,能将 56% 的铝溶解出来。研究结果还表明,由筒青菌产生的柠檬酸比纯的柠檬酸具有更强的溶解铝的能力,这可能是由于前者产生的胞外代谢物能促进铝的溶解的缘故。

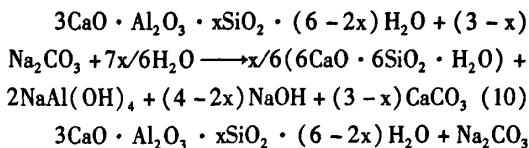
可见,生物法浸取赤泥工艺简单,成本低,但由于难以培育高效菌种、生产周期长和操作环境要求严格而任重道远。

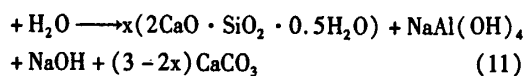
#### 3.4 碳酸钠分解法

碳酸钠分解法是根据赤泥加氧化钙脱钠后得到的钙硅渣能被碳分母液苛化分解的原理。用碳分母液与钙硅渣进行化学反应,可使其中的氧化铝溶解出来。于勇等<sup>[19]</sup>认为分解反应是按照下式进行的:



而刘桂华等<sup>[20]</sup>对这一全新的湿法工艺流程也进行了研究,通过热力学计算,推断钙硅渣被碳酸钠分解后的固相为 6CaO·6SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 和 2CaO·SiO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O,并给出了处理后渣相的相组成。他们认为其分解过程如下:





该方法流程短,操作简单,易于工艺化。但是由于该法体系复杂,缺乏基本的物理化学基础数据作为指导,因此渣相组成难以控制,氧化铝的溶出率不甚理想,仅在 50% 左右。

#### 4 结 语

赤泥的综合利用,是一个世界性的难题。虽然已有部分赤泥利用的研究成果,例如,由赤泥中提取铁,做塑料添加剂或做硅肥,生产水泥及其他建筑材料、筑路材料、矿井填充材料等,但数量有限<sup>[21]</sup>。究其根本原因,是赤泥中氧化钠含量超标,严重影响了赤泥的大宗利用。可见,回收赤泥中的氧化钠,是实现赤泥综合利用的关键。只有寻找到廉价的脱钠新技术,将赤泥中氧化钠充分回收,才能实现赤泥的变废为宝,才能把赤泥真正作为二次资源加以利用,最终实现氧化铝行业的废物零排放。因此,开发赤泥脱钠新技术,是解决目前赤泥难以综合利用的一个关键。

此外,随着铝土矿品位的逐年下降,针对我国中品位一水硬铝石型铝土矿的特点,开发先进的氧化铝生产工艺,从源头上削减赤泥废物,实现深度利用资源,是氧化铝工业可持续发展的需要,也是解决赤泥污染问题的另一个途径。

高压水化法由于在碱性条件下能综合回收氧化铝和氧化钠,具有其他方法无法比拟的优越性,因此应加强该技术的基础研究,早日实现其工业化生产,使该技术造福人类。

#### 参考文献:

- [1] Claudia Brunori, Carlo Cremisini, Paolo Massanisso, et al. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility[J]. Journal of Hazardous Materials, B117, 2005: 55 ~ 63.
- [2] 曹小虎. 山西铝厂赤泥堆场地下水环境影响分析[J]. 地下水, 2006, 28(1): 53 ~ 55.
- [3] 姜怡娇, 宁平. 氧化铝厂赤泥的综合利用现状[J]. 环境科学与技术, 2003(11): 40 ~ 42.
- [4] 任冬梅, 毛亚南. 赤泥的综合利用[J]. 有色金属工业, 2002(5): 57 ~ 58.
- [5] 柯家骏, 张帆. 拜耳法赤泥水热处理的渣相的热力学分析[J]. 化工冶金, 1994, 15(4): 341 ~ 347.
- [6] 王平升. 烧结法赤泥的矿物学特征与快速固化机理[J]. 有色金属, 2005, 57(3): 115 ~ 119.
- [7] 杨志民. 我国氧化铝生产的综合回收与利用[J]. 世界有色金属, 2002(2): 35 ~ 38.
- [8] 潘海娥, 李太昌, 冯国政. CaO 水化法从钠硅渣中回收氧化钠的研究[J]. 矿产保护与利用, 2001(6): 40 ~ 43.
- [9] 王宏, 卜天梅, 白用民. 拜耳法赤泥常压添加石灰脱碱试验探索[J]. 有色金属分析通讯, 2003(2): 22 ~ 24.
- [10] 张亚莉, 刘祥民, 彭志宏, 等. 钠硅渣湿法处理工艺 - 碱回收工艺研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(6): 56 ~ 58.
- [11] 陈念貽, 陆文聪, 张良苗, 等. 萃取拜耳法及其物理化学基础研究[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(专辑): 78 ~ 81.
- [12] 何小虎, 韦莉, 何书焱. 平果铝赤泥综合利用探讨和建议[J]. 轻金属, 2004(3): 14 ~ 18.
- [13] Hrishikesan, Kizhakke G. Process for recovering soda and alumina values from red mud[P]. US: 4045537, 1977.
- [14] 姚克瑜. 赤泥回收利用工艺[P]. CN: 96100220. 4, 1996.
- [15] Erol Ercag, Resat Apak. Furnace Smelting and Extractive Metallurgy of red mud; Recovery of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pig Iron[J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1997, 70: 241 ~ 246.
- [16] 李军亮, 周吉奎, 钮因键, 王亚东. 浅谈铝土矿生物冶金的研究进展[J]. 铝镁通讯, 2005(2): 1 ~ 3.
- [17] Deenan Santhiya, Yen - Peng Ting. Use of adapted *Aspergillus niger* in the bioleaching of spent refinery processing catalyst[J]. Journal of Biotechnology, 2006, 121: 62 ~ 74.
- [18] Pascale Vachon, Rajeshwar D. Tyagi, Jean - Christian Auclair, Kevin J. Wilkinson. Chemical and Biological Leaching of Aluminum from red Mud[J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 26 ~ 30.
- [19] 于勇, 杨占红. 混合硅渣回收氧化铝的工业研究与实践[J]. 铝镁通讯, 2005(1): 10 ~ 12.
- [20] 刘桂华, 张亚莉, 彭志宏, 等. 钠硅渣中的氧化铝回收工艺[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(3): 499 ~ 503.
- [21] 姜怡娇, 宁平. 氧化铝厂赤泥的综合利用现状[J]. 环境科学与技术, 2003(1): 40 ~ 42.

### Recovery of Soda and Alumina from Red Mud

MA Shu-hua<sup>1,2</sup>, ZHENG Shi-li<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>1</sup>

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing, China)

# 尖晶石锂锰氧化物离子筛的结构及掺杂改性

徐粉燕, 钟辉, 罗静

(成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

**摘要:**描述了尖晶石锂锰氧化物离子筛锂离子的嵌入和脱出的三维晶体结构,讨论了这种结构经嵌入和脱出后不稳定的主要原因,并介绍了通过掺杂改性提高尖晶石结构稳定性的方法。

**关键词:**尖晶石锂离子筛; 晶体结构; 掺杂改性

**中图分类号:** TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2008)01-0031-04

金属锂及其化合物由于性能优越,被广泛应用于玻璃、陶瓷、冶金、化工、能源等各个领域。人们把它誉为“21世纪的能源元素”<sup>[1]</sup>。随着人类对锂及其化合物需求的不断扩大,固体矿锂资源已不能满足未来需求。因此,国内外都在探讨从海水、地下水、盐湖卤水中提取低浓度锂的有效方法<sup>[2]</sup>。

当今,从海水、地下水、盐湖卤水中提取锂,大多是经过自然蒸发浓缩,从而增加溶液中锂的浓度来实现的。目前,已实现工业化的提锂方法主要有自然蒸发浓缩—碳酸钠沉淀法。该法工艺过程简单,能耗低,但仅适合低镁锂比卤水提锂<sup>[3]</sup>。从低锂、高钙镁含量的盐湖卤水中提取锂,离子交换吸附法具有较大优势,其中尖晶石锂锰氧化物离子筛提锂尤为看好,且已被公认为是一种极具应用前景的绿色方法<sup>[4,5]</sup>。尖晶石锂锰氧化物作为锂离子筛,在锂离子嵌入和脱出过程中,会出现锰的溶损,发生Jahn-Teller效应而不能保持尖晶石的结构完整性,但通过掺杂可提高尖晶石型锂锰氧化物结构的循环稳定性以及吸附选择性。

## 1 尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的结构

尖晶石型锂离子筛的空间结构决定了它对锂的选择吸附性。锂离子筛(以 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 为代表)属Fd3m空间群,晶格常数为 $a = 0.8240\text{nm}$ ,晶胞体积为 $V = 0.5594\text{nm}^3$ <sup>[6]</sup>。其中,氧原子(O)呈面心立方密堆积,锰原子(Mn)交替位于氧原子密堆积的八面体间隙位置,同时锰氧骨架 $[\text{Mn}_2\text{O}_4]$ 构成一个有利于Li脱出与迁入的四面体与八面体共面的三维网络<sup>[7]</sup>。锂离子可以直接嵌入由氧原子构成的四面体空隙位,因此,其结构可表示为 $\text{Li}_{8a}[\text{Mn}_2]_{16d}\text{O}_4$ ,即锂离子占据四面体8a位置,锰离子占据八面体16d位置,而氧离子占据面心立方体32e位<sup>[8]</sup>。由于尖晶石结构的晶胞边长是普通面心立方结构(fcc型)的两倍。因此,一个尖晶石结构晶胞实际上可以认为是一个复杂的立方结构:32个氧原子和16个锰原子占据32个八面体间隙位(16d)的一半,另一半位(16c)则是空着的;锂原子占据64个四面体间隙位(8a)的1/8(如图1所示)<sup>[9]</sup>。在晶体中,

**Abstract:** Processes and latest progress in recovery of soda and alumina from red mud emerging as a chemical waste during alkaline extraction of alumina from bauxite are summarized, CaO-method and sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -method for recovery of soda and acid-soluble-method, biological-method, and new sodium carbonate decomposition-method for recovery of alumina are introduced and their principles are analyzed. It is pointed out that CaO method with high-pressure is very promising since soda and alumina can be recovered simultaneously by using this method, especially with the decreasing of the grade of bauxite.

**Key words:** Red mud; Soda; Alumina; CaO-method with high-pressure

收稿日期:2007-06-26; 改回日期:2007-07-19

作者简介:徐粉燕(1982-),女,硕士研究生。