

# 赤泥综合利用研究现状及分析

朱晓波, 李 望, 管学茂

(河南理工大学材料科学与工程学院, 河南省高等学校矿业工程材料重点学科开放实验室, 河南 焦作 454000)

**摘要:**叙述了赤泥的来源、物理化学性质以及处理要求, 结合目前国内外赤泥综合利用研究现状, 主要包括提取有价金属、制备建筑材料和环境吸附材料等三方面, 总结了赤泥综合利用存在的问题, 提出了赤泥高效综合利用的建议和意见。

**关键词:**赤泥; 综合利用; 有价金属; 建筑材料; 环境材料

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.01.002

中图分类号:TD989;X705 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2016)01-0007-04

赤泥是铝土矿生产氧化铝过程中产生的尾渣, 因其含有大量的赤铁矿而成红褐色, 故称之为赤泥<sup>[1]</sup>。赤泥主要分为烧结法、拜耳法和联合法三种类型, 由于原料性质及氧化铝生产工艺的不同, 各地赤泥的化学成分也不尽相同, 通常赤泥中主要化学成分为氧化铝、二氧化硅、氧化铁、氧化钙、二氧化钛、氧化钠和氧化镁, 还有痕量的三氧化二钍、五氧化二钒和稀土元素等。赤泥的矿物组成与氧化铝生产工艺和生产过程中添加剂的种类密切相关, 一般含有赤铁矿、水化石榴石、钙霞石、钙钛矿、白云石、铁铝酸钙等<sup>[2]</sup>。赤泥是一种碱性污染源, 若不加以处理, 会造成地下水体和土壤污染, 裸露堆放的赤泥, 因其粒度极细, 会随风飞扬, 造成空气污染<sup>[3]</sup>。随着赤泥产生量的逐年递增和环境问题的突出, 迫切需要采取有效的措施处理该类固体废弃物。

## 1 赤泥综合利用研究现状

目前, 赤泥综合利用研究主要包括以下三个方面: 一是有价金属的提取和回收<sup>[4-7]</sup>, 如浸出沉淀提铝, 磁化焙烧选铁, 酸浸提取钪、钛、钒等稀有金属; 二是建筑材料的制备<sup>[8]</sup>, 如制备免烧砖和水泥等; 三是吸附材料的制备, 主要应用于废水处理<sup>[9]</sup>。烧结法赤泥含有  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  等活性成分, 可直接应用于建材行业。拜耳法赤泥是采用强碱 ( $\text{NaOH}$ ) 高温溶出铝土矿的尾渣, 其中游离碱和结构碱含量均较

高, 同时几乎不含  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  等活性成分, 很难直接应用于建材行业。以下详细论述国内外赤泥的综合利用现状。

### 1.1 有价金属的提取回收

赤泥中的有价金属主要包括铁、铝等常见金属和钛、钒、钪及稀土元素等稀有金属。朱德庆等<sup>[10]</sup>提出了赤泥还原焙烧-磁选选铁工艺, 研究了将赤泥、碳酸钠和 1% 的添加剂在直径为 0.8 m、高为 0.2 m、倾角为  $47^\circ$  的造球盘中混合制粒, 制得的生球在烘箱内于  $105^\circ\text{C}$  干燥 2 h, 然后将干球至于还原炉中进行还原焙烧。结果表明, 在碳酸钠添加量为 8%、还原温度  $1200^\circ\text{C}$ 、时间为 80 min 条件下得到还原产物, 还原产物经过磨矿至  $-0.074\text{ mm}$  90% 后在磁场强度为 0.08 T 进行磁选, 精矿中铁含量为 90.87% 及铁回收率达到 95.76%。鲁桂林等<sup>[11]</sup>提出了赤泥浸出提取氧化铝和氧化铁的研究, 实验所用赤泥中氧化铝含量为 20.54%, 氧化铁含量为 26.73%, 考察了赤泥焙烧、酸浸液固比、盐酸浓度、酸浸时间、酸浸温度和酸浸方式对铝和铁浸出率的影响, 结果表明, 赤泥无需焙烧, 在液固比 4:1, 盐酸浓度为 6 mol/L、酸浸温度为  $109^\circ\text{C}$ , 时间为 60 min, 酸浸方式为二次浸出, 氧化铝和氧化铁的浸出率分别为 89.00% 和 98.39%。赤泥中稀有金属存在赋存分散的缺陷, 酸浸方法以其选择性好和提取率高的特点得到国内外学者的广泛应用<sup>[12-14]</sup>。例如, Agatzini-Leonardou 等提出了在没有经过预处理

收稿日期:2015-07-19

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(15A440014);河南理工大学博士基金(B2014-012)

作者简介:朱晓波(1985-),男,讲师,博士,主要从事矿物化学提取及二次资源综合利用方面研究。

及常压条件下,采用硫酸浸出提回收赤泥中的钛,通过工艺参数研究,结果表明硫酸浓度为6 mol/L、温度为60℃、液固比为20 mL/g的条件下,钛的浸出率为64.5%<sup>[15]</sup>。国内学者提出了采用盐酸浸出提取赤泥中铈的研究,通过工艺参数研究确定在颗粒粒度为65~80 μm、浸出温度为90℃、酸浓度为8 mol/L、液固比为5 mL/g条件下,铈的浸出率可达80%<sup>[16-17]</sup>。唐晓宁等提出了赤泥中铈的浸出试验和动力学研究,试验原料中氧化铈的含量为0.01%,考察了反应温度、赤泥粒径、液固比、反应时间对铈浸出的影响,结果表明,在反应温度为90℃,赤泥粒径为65~80 μm,液固比为3:1,反应时间为3 h条件下,铈的浸出率达到85%,该浸出过程符合收缩未反应芯模型,活化能为17.8 kJ/mol<sup>[18]</sup>。印度学者提出了采用硫酸浸出提取赤泥中镧和铈的研究,浸出液通过有机相萃取作业进行金属的分离和浓缩。研究表明在硫酸浓度为6 mol/L、温度为35℃、固液比为10 g/L、转速为200 r/min和浸出时间为1 h的条件下,镧的浸出率可达99%;而铈的浸出率达到99%则需要提高温度至75℃,然后采用cyanex301、DEHPA和cyanex272等有机相对浸出液中的镧、铈和铈进行萃取提取,三者的萃取率均大于95%<sup>[19]</sup>。Ochsenkühn, P.等人提出采用硫酸浸出提取镧系、中间元素和轻金属的研究,在硫酸浓度为8 mol/L、温度为90℃和液固比为20 mL/g条件下,镧系金属(Dy, Er, Yb)、中间金属(Nd, Sm, Eu, Gd)和中间金属(La, Ce, Pr)的浸出率分别为90%、70%和50%<sup>[20]</sup>。王克勤等对赤泥中镓、镧和钒其他稀有金属的提取工艺也进行了相关研究<sup>[21-23]</sup>,如提出采用盐酸浸出提取赤泥中镓的研究,主要考察了浸出温度、反应时间、液固比和酸浓度等因素对镓提取的影响。结果表明在硫酸浓度为8 mol/L、温度为109℃、反应时间为5 h和液固比为4 mL/g条件下,镓的浸出率可达95%。然后含镓酸浸液在50% TBP和50%煤油的有机相中进行萃取,萃取率为98%。

## 1.2 建筑材料的制备

任根宽<sup>[24]</sup>提出了采用改性赤泥为原料制备水泥的研究,用具有酸性的工业废渣磷石膏作赤泥的改性剂,以降低水泥的碱含量,在750~800℃焙烧赤泥,使赤泥中活性低的γ型硅酸二钙转变为活性高的β型硅酸二钙。研究表明,在水泥中加入质量分数为45%的混合材料,改性赤泥比赤泥用作混合材料制备的水泥的后期强度提高接近10%,用

改性赤泥作水泥混合材料,其强度优于粉煤灰、增钙粉煤灰和赤泥。杨慧芬等<sup>[25]</sup>提出硅铝调整剂对赤泥制备陶粒的影响,以赤泥本身方解石为发泡剂,外加废玻璃、膨润土为硅铝调整剂制备赤泥陶粒。研究表明:当赤泥、废玻璃、膨润土质量比为74:15:11时,所制得的陶粒容量、筒压强度、吸水率分别为1.43 g/m<sup>3</sup>、22.14 MPa、1.23%。陶粒中的主要晶体矿物与赤泥有很大的不同,赤泥中的主要晶体矿物为方解石,而陶粒中的主要晶体矿物为钙黄长石、还有少量的钙铁榴石,采用废玻璃、膨润土联合调整所得陶粒中的钙黄长石含量明显较单用膨润土和单用废玻璃调整时高。申建立等<sup>[26]</sup>提出碱激发赤泥基胶凝材料的试验研究,将赤泥、石灰组合成赤泥基材料,在此基础上研究了赤泥-石灰体系与矿渣组成在碱激发下的强度变化规律。结果表明,赤泥-石灰体系掺量为0~20%时,随掺量的增加抗折强度不断增加;赤泥-石灰体系掺量为0~15%时,随掺量的增加抗压强度不断增加;赤泥-石灰体系掺量达25%时,强度依然和碱矿渣水泥相当,赤泥和石灰完全参与水化反应。贺深阳等提出利用赤泥和石英砂制备高性能烧结砖的研究,分析了不同成型方法和赤泥用量对烧结砖性能的影响。结果表明利用拜耳法赤泥和低品位天然石英砂可以制备出符合国家烧结砖标准GB 5101-2003的烧结砖。所制得的烧结砖强度大,抗压强度可达77.8 MPa;可以采用可塑成型和压制成型两种方法,赤泥用量大于70%时更适合采用可塑成型,赤泥用量小于60%时更适合采用压制成型。杨家宽等<sup>[27]</sup>提出了铝业赤泥免烧砖中试生产及产业化的研究,利用赤泥、自备电厂粉煤灰、矿山石渣为主要原料在国内第一条赤泥砖生产线上进行了中试生产,采用了自然养护和蒸压养护两种生产工艺。结果表明,自然养护的赤泥免烧砖和蒸压养护的赤泥砖分别可以达到非烧结普通粘土砖标准和蒸压灰砂国家标准中优等品MU15级的要求。湿赤泥:干赤泥的重量比在2~4:1时,自然养护的赤泥免烧砖的强度较高。

## 1.3 制备环境材料研究

杨俊兴等<sup>[28]</sup>论述了赤泥在重金属污染治理中的应用研究进展,研究表明,采用赤泥作为吸附剂对重金属离子(铅、锌、铬、铜)和类金属离子砷有着较高的吸附量,其中每克赤泥可吸附铬105 mg、镉21.6 mg、砷0.884~0.941 mg、铜63 mg、锌160.55 mg、铅389 mg。Lopez等<sup>[29]</sup>提出了用赤泥与硬石膏混合加水制

成环境集料,其在水中稳定性能好,考察了其对于重金属离子吸附性能的影响,结果表明,这种集料对重金属离子吸附性能较强,48 h 的最大吸附量为:铜 19.72  $\mu\text{m}$ 、锌 12.59  $\mu\text{m}$ 、镍 10.95  $\mu\text{m}$ 、铬 10.57  $\mu\text{m}$ ;对城市污水中重金属离子的连续吸附试验表明,赤泥对镍、铜和锌离子的去除效率分别是 100%、68% 和 56%。马淞江等<sup>[30]</sup>提出了赤泥负载铈吸附剂对废水中氟的吸附性能研究,将赤泥通过盐酸活化得到酸活化赤泥,以酸活化赤泥为载体,氧化铈为活性组分,制备了赤泥负载铈吸附剂,结果表明,在常温和静态条件下,当盐酸浓度为 6 mol/L、赤泥负载铈的反应时间为 16 h、四水硫酸铈的质量浓度为 0.4 g/L、焙烧温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 、废水 pH 值为 6.0,氟的质量浓度为 40 mg/L、吸附时间为 90 min,按氟与赤泥负载铈吸附剂质量比为 1:100 投加该吸附剂,氟的去除率达到 98% 以上,并得到吸附剂的饱和吸附量为 61.35 mg/g。王艳秋等<sup>[31]</sup>提出了颗粒赤泥吸附剂对重金属离子的吸附性能研究,通过以赤泥为原料添加生石灰熟化后煅烧造粒得到颗粒状赤泥吸附剂,将吸附材料用于水体中铜、铅、镉离子的去除。考察了吸附时间、溶液 pH 值、吸附剂投加量对吸附效果的影响。结果表明在相同条件下,吸附剂对三种金属离子的去除效果为:铅离子 92%、镉离子 88%、铜离子 84%,吸附平衡时间为铜离子 2 h、铅离子 4 h、镉离子 5 h,处理较佳溶液 pH 值为 5.0。朱丽等<sup>[32]</sup>提出了硝酸铈改性赤泥制备除磷吸附剂的研究,研究结果表明:当硝酸铈质量分数为 0.45%、焙烧温度为 500 $^{\circ}\text{C}$  时,制备的吸附剂的吸附性能最好;用该吸附剂处理含磷废水,当初始废水 pH 值为 3、震荡时间为 80 min 时,废水中磷的去除率可达 95%。

## 2 结论与展望

赤泥综合利用的相关研究已经得到学者们的广泛关注,并取得了一定科学和实践价值。但由于赤泥特殊的物理化学性质,导致其在综合利用时存在一些问题。如赤泥提取有价金属过程,若赤泥中铁含量较低,采用磁化焙烧-磁选工艺回收铁,存在成本高的问题。酸浸提铝、钛、钽、钒等稀有金属过程中,由于赤泥中碱含量较高,导致酸耗量过大,酸性废水难以处理的问题。采用赤泥制备建筑材料过程,通常需要配加一定量的外加剂降低赤泥中的碱含量和放射性元素等有害物质,以满足建筑材料的

各种理化性能,经过长时间放置和使用会出现不同程度的泛霜现象<sup>[33]</sup>,影响其强度和美观。采用赤泥制备环境材料时,需要添加活化剂吸附废水中的重金属离子或类金属离子,但由于赤泥本身就含有一定量的重金属,可能会在处理废水过程出现重金属反溶现象,影响处理效果。

为了高效综合利用赤泥,建议先进行赤泥脱碱作业再进行酸浸提取有价金属和制备建筑材料等过程,以降低酸耗量和减少泛霜等问题<sup>[34-36]</sup>。在酸浸提取有价金属过程可采用添加助浸剂、多级逆流循环酸浸等手段,以降低赤泥浸出过程酸耗量和经济成本<sup>[37-40]</sup>。另外,可考虑先进行酸浸提取有价金属,再进行制备建筑材料或环境材料,以提高经济价值,同时减少建筑材料或环境材料中的有害成分,增强其应用效果。

## 参考文献:

- [1] 钟晨,夏举佩. 拜耳法赤泥中  $\text{Na}^+$  的浸出实验研究[J]. 硅酸盐通报,2013,32(9):2012-2015.
- [2] 南相莉,张延安,刘燕,等. 我国赤泥综合利用分析[J]. 过程工程学报,2010(S1):23-28.
- [3] 张成林,王家伟,刘华龙,等. 赤泥脱碱技术研究现状与进展[J]. 矿产综合利用,2012(2):11-14.
- [4] 王琪,姜林. 硫酸浸出赤泥中铁、铝、钛的工艺研究[J]. 矿冶工程,2011,4(31):90-94.
- [5] 马淑花,郑诗礼,张懿,等. 赤泥中氧化钠和氧化铝的回收[J]. 矿产综合利用,2008(1):27-30.
- [6] Yang Qu, Bin Lian. Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10 [J]. Bioresource Technology,2013,136:16-23.
- [7] 姜平国,廖春发. 从赤泥盐酸浸出液中提取钽的工艺研究[J]. 中国有色冶金,2012(1):66-68.
- [8] 王梅,杨家宽,侯建. 赤泥粉煤灰免烧免蒸砖的原料与制备[J]. 矿产综合利用,2005(4):30-34.
- [9] 吴声彪,肖波,冯君,等. 赤泥制备多孔陶粒及其除油性能的初步研究[J]. 矿产综合利用,2004(3):46-48.
- [10] Zhu Deqing, Chun Tiejun, Pan Jian, He Zhen. Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt [J]. Journal of Iron and Steel Research,2012,19(8):1-5.
- [11] 鲁桂林,迟松江,毕诗文. 赤泥中氧化铝和氧化铁的浸出[J]. 材料与冶金学报,2010,9(1):31-34.
- [12] Michelis, I. D., Ferella, F., Varelli, E. F., Vegliò, F. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses [J]. Waste Management, 2011,31:2559-2568.
- [13] Michail, S., Maria, T., Petros, E. T., Konstantinos, P.

- Greek "red mud" residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254-255:193-205.
- [14] Zhang Ran, Zheng Shili, Ma Shuhua, Zhang Yi. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189:827-835.
- [15] Agatzini, L. S., Oustadakis, P., Tsakiridis, P. E., Markopoulos, C. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157:579-586.
- [16] 薛安, 陈肖虎, 唐晓宁. 赤泥中浸出钪的工艺条件及动力学研究[J]. *有色金属: 冶炼部分*, 2010(2):51-54.
- [17] 姜平国, 廖春发. 从赤泥盐酸浸出液中提取钪的工艺研究[J]. *中国有色冶金*, 2012(1):66-68.
- [18] 唐晓宁, 陈肖, 虎薛安. 赤泥中钪的浸出动力学研究[J]. *湿法冶金*, 2010, 29(3):155-158.
- [19] Indrani, G., Saumyen, G. R., Balasubramaniam, A. V., Ramesh, K. Leaching of metals from fresh and sintered red mud [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185:662-668.
- [20] Ochsenkiihn, P. M., Lyberopulu, T., Ochsenkiihn, K. M., Parissakis, G. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud leaching [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 319:249-254.
- [21] 王克勤, 宋嘉伟, 高燕, 等. 氧化铝赤泥盐酸浸出稀土元素研究[J]. *稀有金属*, 2012, 36(4):676-680.
- [22] 王克勤, 李生虎, 朱国海, 等. 盐酸浸出氧化铝赤泥回收镓[J]. *有色金属: 冶炼部分*, 2012(8):34-36.
- [23] 王克勤, 李生虎. 氧化铝赤泥盐酸浸出回收钪的试验研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2012, 40(6):5-8.
- [24] 任根宽. 用改性赤泥为原料制备水泥[J]. *化工环保*, 2008, 28(6):526-530.
- [25] 杨慧芬, 党春阁, 马雯, 等. 硅铝调整剂对赤泥制备陶粒的影响[J]. *材料科学与工艺*, 2011, 19(6):112-116.
- [26] 申建立, 姬永生, 王猛. 碱激发赤泥基胶凝材料的实验研究[J]. *滨州学院学报*, 2012, 28(3):72-75.
- [27] 杨家宽, 侯建, 齐波, 等. 铝业赤泥免烧砖中试生产及产业化[J]. *环境工程*, 2006, 24(4):52-55.
- [28] 杨俊兴, 陈世宝, 郭庆军. 赤泥在重金属污染治理中的应用研究进展[J]. *生态学杂志*, 2012, 32(7):1937-1944.
- [29] Lopez, E., Soto, B., Arias, M. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment [J]. *Water Research*, 1998, 32(4):1314-1322.
- [30] 马淞江, 罗道成. 赤泥负载铈吸附剂对废水中氟的吸附性能研究[J]. *水处理技术*, 2013, 39(1):50-54.
- [31] 王艳秋, 霍维周. 颗粒赤泥吸附剂对重金属离子的吸附性能研究[J]. *工业用水与废水*, 2008, 39(6):82-85.
- [32] 朱丽, 李晔, 张猛, 等. 硝酸铈改性赤泥制备除磷吸附剂[J]. *化工环保*, 2012, 32(1):81-84.
- [33] 晋克勤, 王家伟, 吕常胜, 等. 赤泥烧制砖的泛霜分析[J]. *广州化工*, 2013, 41(21):72-74.
- [34] 王志, 韩敏芳, 张以河. 拜耳法赤泥的湿法碳化脱碱工艺研究[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(9):1851-1855.
- [35] 朱晓波, 李望, 管学茂, 等. 拜耳法赤泥脱碱研究现状[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 32(9):1-5.
- [36] Zhu Xiaobo, Li Wang, Guan Xuemao. An active dealkalization of red mud with roasting and water leaching [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286:85-91.
- [37] Teresa, P., Telhna, F., Pedro, C., Erasmo, O. Leaching of a zinc concentrate in  $H_2SO_4$  solutions containing  $H_2O_2$  and complexing agents [J]. *Minerals Engineering*, 2008, 21:23-30.
- [38] Tavakoli, M. R., Dornian, S., Dreisinger, D. B. The leaching of vanadium pentoxide using sulfuric acid and sulfite as areducing agent [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 141:59-66.
- [39] 谭俊峰, 张桂芳, 张昱, 等. 复杂硅酸盐含钨精矿钪浸出助浸剂试验研究[J]. *稀有金属*, 2012, 36(2):304-310.
- [40] 赵杰, 张一敏, 黄晶, 等. 含氟助浸剂对石煤酸浸提钪的影响[J]. *金属矿山*, 2013(1):90-93.

## Research Status of Comprehensive Utilization of Red Mud

Zhu Xiaobo, Li Wang, Guan Xuemao

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University,

Henan Key Discipline Open Laboratory of Mining Engineering Materials, Jiaozuo, Henan, China)

**Abstract:** The source, chemical and physical properties and processing requirement of red mud were described. The existing problems on comprehensive utilization of red mud were summarized according to three aspects such as extraction of valuable metals, preparation of building materials and environmental materials at home and abroad. The suggestions and comments on efficient comprehensive utilization of red mud were put forward.

**Keywords:** Red mud; Comprehensive utilization; Valuable metals; Building materials; Environmental Materials