

赤泥的综合回收与利用

朱军, 兰建凯

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安, 710055)

摘要:概述了赤泥的工业特性,介绍了国内外赤泥综合回收利用的研究现状,指出了赤泥综合性、系统性开发的广阔应用前景。

关键词:赤泥;成分;回收;利用

中图分类号:X758 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2008)02-0052-03

Comprehensive Recovery and Utilization of Red Mud

ZHU Jun, LAN Jian-kai

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an university of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In this paper, industrial properties of red mud and the current situation of its comprehensive recovery and utilization at home and abroad were introduced. All these provided broad prospects for the multipurpose and systematic exploitation of red mud.

Key words: red mud; compositions; recovery; utilization

赤泥是氧化铝生产中的废弃物,每生产1 t氧化铝就副产0.7~1.8 t赤泥。目前全世界每年产生赤泥约5 000万 t。赤泥为碱性物质,易碱化土地,污染地下水,严重危害人们健康。因此,合理利用赤泥的宝贵性能、综合开发赤泥具有重要的经济价值和社会意义。

1 赤泥的特性

赤泥是一种不溶性残渣,可分为烧结法、拜耳法和联合法赤泥,主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 等。我国主要是烧结法、联合法赤泥,主要成分为硅酸二钙及其水合物;国外则是含赤铁矿、铝硅酸钠水合物较多的拜耳法赤泥。赤泥的成分、性质的差异,决定了不同的赤泥利用方法。

赤泥中含有可再生利用的氧化物和多种有用金属元素,成为赤泥再生利用的基础。赤泥中含有较

高的 CaO 、 SiO_2 ,可用来生产硅酸盐水泥及其它建材;利用其 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 的含量特征及少量的 TiO_2 、 MnO 、 Cr_2O_3 ,可以生产特种玻璃;同时,赤泥中含有丰富的铁、钪、钛等有用金属^[1];赤泥具有铁矿物含量较高、颗粒分散性好、比表面积大、在溶液中稳定性好等特点,在环境修复领域具有广阔的应用前景。概括说,对赤泥的综合处理,一是提取其中有用组分,回收有价金属;二是将赤泥作为矿物原料,整体利用。

2 综合回收

赤泥中含有丰富的铁、铝、钙、钛、钪等有用金属元素,这些金属资源目前未能得到充分的利用。因此,尤其在矿产资源日益缺乏的条件下,对赤泥中有用金属的回收显得日渐重要。

• 收稿日期:2007-10-29;修回日期:2007-12-22

作者简介:朱军(1963-),男,副教授,博士,主要从事有色冶金过程及冶金粉末等方面的研究。

2.1 铁的回收

Fe_2O_3 是赤泥的主要化学成分,大量的赤泥物相表明,铁主要是赤铁矿和针铁矿,前者占到90%以上。同时各矿物多以 Fe、Al、Si 矿物胶结体形式存在,晶粒微细,结晶极不完整。

赤泥中铁的还原从热力学和动力学上来看,是完全可行的。黄柱成等^[2]从力学和动力学角度对广西三水铝土矿拜耳法赤泥还原焙烧机理进行了分析和探讨。研究表明,在 750 ~ 1 250℃ 左右进行还原焙烧,完成晶体结构重整,可使细粒分布的铁铝分离。

目前 Fe 的回收方法主要有还原焙烧法、冶金法、硫酸亚铁法和直接磁选法等,其中磁选法是回收 Fe 的重点方法。近几年, Mishra, B. Staley, A.^[3] 等对赤泥还原炼铁—炉渣浸出工艺作了进一步研究:赤泥中的铁采用碳热还原,铁的金属化率超过 94%,进一步熔化可制得生铁。但此法要求赤泥中铁含量高,即只能处理拜耳法赤泥,烧结法赤泥难以适用。据统计,国外赤泥的化学成分中, Fe_2O_3 含量一般都在 30% ~ 52.6% 之间,国内的在 7.54% ~ 39.7% 之间,因含铁量低而不能直接利用,因此绝大部分专利都是先将赤泥预焙烧,然后用沸腾炉在 700 ~ 800℃ 下还原,使赤泥中的 Fe_2O_3 变成 Fe_3O_4 ,再冷却、粉碎、磁选,最后获得含铁 63% ~ 81% 的铁精矿作炼铁原料。

2.2 钪的回收

钪是一种典型的稀散金属元素,目前自然界中发现的独立钪矿物资源很少,而我国铝土矿中氧化钪含量约为 40 ~ 200 g/t,主要富集于赤泥中。回收处理铝土矿等的尾矿或废渣中的伴生钪成为工业上获得钪的主要途径。

国内的徐刚研究和总结了一些国内外专家在这方面的研究成果^[4],提出了几种从赤泥中提钪的方法:(1)还原熔炼法:赤泥 + 炭粉 + 石灰—生铁 + 含铝硅炉渣—苏打浸出—钪进入浸出渣(白泥);(2)硫酸化焙烧:赤泥 + 浓硫酸(200℃, 1 h)—2.5 N 硫酸浸出(s/l = 1 : 10)—浸出液(含钪);(3)酸洗液浸出:赤泥—灼烧—废酸浸出—铝铁复盐(净水剂) + 浸出渣(高硅,保温材料) + 浸出液(Sc 10 mol/L);(4)硼酸盐或碳酸盐熔融:赤泥熔融—盐酸浸出—离子交换除 NONRE—Sc/RE 分离。池汝安^[5]

采用还原熔炼法得到纯度大于 99.7% 的钪,钪回收率为 60% ~ 80%。邵明望^[6]将赤泥先后用硫酸、水浸出,然后用 P_{204} + 仲辛醇 + 磺化煤油进行萃取,加 NaOH 进行反萃取,之后加入草酸盐、得到草酸钪,灼烧后得到白色氧化钪粉末,钪回收率大于 80%。但是已有的酸法浸出、萃取提钪技术在产业化应用上还不经济,需要开发新的经济提钪技术。

2.3 硅的回收

SiO_2 是赤泥的主要化学成分之一,烧结法赤泥中 SiO_2 占 70% ~ 95%,因此具有较好的开发利用价值。用 CO_2 气体与赤泥中的硅酸钙反应,再用 NaOH 溶液浸出,形成 Na_2SiO_3 溶液。或者直接用 Na_2CO_3 处理赤泥也可获得 Na_2SiO_3 溶液。在 Na_2SiO_3 溶液中加入石灰乳可以得到含水硅酸钙;在 Na_2SiO_3 中加入铝酸钠溶液,可以制取钠沸石分子筛; Na_2SiO_3 与 CO_2 反应可制取白炭黑硅胶。拜耳法赤泥中的 SiO_2 含量较低且分配较分散,开发价值不大。

2.4 钛的回收

TiO_2 是涂料、造纸、皮革、纺织、制药工业中非常重要且不可替代的原料。钛铁矿、金红石是 TiO_2 工业重要的矿物资源。随着资源的不断减少,急需寻找 TiO_2 的替代资源,赤泥中的 TiO_2 就是其中之一。

目前,从赤泥中提取稀土元素的主要工艺是采用酸浸—提取工艺,酸浸包括盐酸浸出、硫酸浸出和硝酸浸出等。对赤泥中 TiO_2 的回收一般采用酸(盐酸、硫酸、磷酸)处理法。Kasliwal et al.^[7]将赤泥于 60 ~ 90℃,在 1 ~ 1.5 M 浓度的盐酸溶液中浸出其中的 Fe、Ca、Na、Al 等成分,然后与碳酸钠一起于 850 ~ 1 150℃ 焙烧,水洗得到 TiO_2 ,富集率达到 76%。

2.5 碱的回收

由于湿法堆存赤泥附液量大,碱性强,污染地下水系,山东铝业公司研究院^[8]提出了用离子膜法从赤泥废液中分离回收碱,浓缩,碱溶液 Na_2O 浓度可达 70 g/L,分离废液脱盐后 Na_2O 浓度降至 0.5 g/L,碱回收率 > 3%,水回收率 > 85%。

3 综合利用

3.1 新型建筑材料

烧结法赤泥的主要矿物成分是硅酸二钙,与硅

酸水泥生料接近,因而可用其配以适当的石灰石、砂岩来制备水泥生料,目前为止是综合利用赤泥量最大的方式。俄罗斯最早提出用赤泥生产水泥,20世纪60年代我国分别在中铝山东分公司和河南分公司建设了水泥厂,赤泥配比25%。90年代进行了赤泥脱碱生产高标号水泥的研究^[9],赤泥配料提高到45%,水泥质量由425#提高到525#。

将赤泥、粉煤灰、石渣等工业废料以适当比例混合,加入固化剂,加水搅拌后直接压制成型并养护,可制出符合国家标准的免蒸砖;此外还可制作烧结砖、艺术型清水砖。以赤泥和石灰、粉煤灰为原料可制成新型路基材料,且有较好的冻稳定性和干缩、温缩性。另外,还可以以赤泥为主要原料,添加铬矿渣、石英砂、工业纯碱、长石等可制得微晶玻璃,主要用作结构材料。但由于赤泥中含有大量碱液,有的赤泥中还含有U、Th、Sc、La等放射性元素和稀有金属,因此赤泥的使用量仍很低。

3.2 环境修复

赤泥在废水、废气和土壤等环境修复领域的应用是近年来国际上关于赤泥应用研究的热点问题。赤泥颗粒对水体中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子和P、As等非金属成分具有较好的吸附作用,赤泥中含大量的铁氧化物和氢氧化物可用作水体中的有机污染物加氢脱氯反应的催化剂;赤泥处理二氧化硫、硫化氢、氮氧化物等气体污染物,分为干法、湿法两种:干法是利用赤泥中的某些组分的吸附能力吸附废气,湿法是利用赤泥中的碱成分与酸性气体反应。日本、德国^[10]以及我国郑州轻金属研究院^[11]都进行过此方面的研究。Lombi^[12]的研究表明,赤泥对土壤中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等有较好的固着性能,使其从可交换状态转变为键合氧化物状态,降低重金属离子活性,有利于微生物的生长。

3.3 硅钙复合肥

赤泥中含有植物生长所必需的Fe、Mg、P、K、Mn、Cu、Zn、B等微量元素,因此是良好的碱性复合肥料。利用烧结法赤泥经脱水、120~300℃烘干活化并磨至粒径为90~150 μm而制成硅钙农用肥料,可提高产量,改善作物果实的品质。

3.4 塑料填料

赤泥既是对PVC(聚氯乙烯)具有补强作用的

填充剂,又是PVC的高效、廉价的热稳定剂,使填充后的PVC的制品具有优良的抗老化性能,制品比普通的PVC制品寿命长2~3倍。同时,因为赤泥的流动性要好于其它填料,这就使塑料具有良好的加工性能。且赤泥聚氯乙烯复合塑料具有阻燃性,可制作赤泥塑料太阳能热水器和塑料建筑型材。

4 结语

赤泥开发是一个世界性的难题,对赤泥的开发利用应根据其特殊的物化性质及组成进行综合开发。理想的应用技术应该是处理量大、工艺简单、无二次污染、经济效益高的技术。在今后的研究中,需要不断探索新途径,特别是附加值高的产品,只有这样才能使赤泥的应用走向深入。

参考文献:

- [1] 曹瑛,等. 工业废渣赤泥的特性及回收利用现状[J]. 硅酸盐通报,2007,2(26):143-145.
- [2] 黄柱成,孙宗毅,左文亮. 含铁赤泥还原分选机理探讨[J]. 中南矿冶学院学报,1992,(4):23-29.
- [3] Mishra B., Stdey A. Recovery of Value added products from red mud[J]. Minerals and Metallurgical Processing Society for Mining, Metallurgical and Exploration,2002,19(n2):87-89.
- [4] 徐刚. 钪资源提取得评估报告[R]. 北京大学化学学院稀土中心,2001.2-3.
- [5] 池汝安. 钪的资源及提取[J]. 有色冶金设计与研究,1993,14(2):10-22.
- [6] 邵明望. 从赤泥中提取稀土金属钪[J]. 资源节约和综合利用,1993,(3):49-50.
- [7] Kasliwal P, Sai P S T. Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study[J]. Hydrometallurgy, 1999,53:73-87.
- [8] 刘作霖,等. 赤泥废液离子膜法分离回收碱[J]. 轻金属,1997,(4).
- [9] 山东铝业公司. 常压氧化钙脱碱与第碱赤泥生产高标号水泥[R]. 山东铝业公司内部资料,1995.
- [10] Grupe, K., C. A., 1975,82(14):8963u[Z].
- [11] 郑州轻金属研究院. 利用烟气中 SO_2 脱除赤泥中的碱研究报告[R]. 1983.
- [12] Lombi E, Zhao F J, Wieshammer G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects[J]. Environmental Pollution,2002,(118):445-452.