

微波强化赤泥制备 Fe-Al 基絮凝剂工艺研究

郭庆, 陈书文, 张军红, 何志军, 胡国健, 田晨

(辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 本文以拜耳法高铁赤泥为原料, 采用微波进行改性, 探究酸浸浓度、液固比、反应温度、反应时间对铝铁溶出率的影响, 进而探寻最优的 Fe-Al 基絮凝剂制备工艺。结果表明: 微波可以在降低铁的溶出率的同时, 提高了铝的溶出率, 经过微波功率 132 W、辐射处理 7.5 min 后, 在温度 100℃、酸浸浓度 9 mol/L、液固比 7:1 条件下酸浸 2 h, 最后加碱聚合, 控制 pH 值为 9, 赤泥中的铁、铝的溶出率可达 76.40% 和 35.49%。微波改性后铁的溶出率降低 21.78%, 铝溶出率提高 9.97%, 提高了絮凝剂的成品率。Fe-Al 基絮凝剂以 0.2 ml/L 的加入量投放于 30℃ 的污水中沉降, 污水去浊率可达 81.82%。

关键词: 赤泥; 微波改性; Fe-Al 基絮凝剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.04.025

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 04-0117-06

目前, 污水处理中普遍采用絮凝剂沉降的方法, 它具有适用性最强、成本最低廉等特点。按絮凝剂的化学成分来分, 絮凝剂大致可以分为无机高分子絮凝剂、有机高分子絮凝剂和微生物絮凝剂^[1-2]。铝盐絮凝剂因其絮凝性能好的优点已经开始规模化生产和应用; 铁盐絮凝剂具有沉降速度快、絮体密实等优点, 如果在制备聚合氯化铝的过程中引入 Fe³⁺, 从而制得 Fe-Al 基复合型絮凝剂, 则该絮凝剂不仅具有较强的电中和能力, 还兼备较强的吸附活性和良好的沉降性能^[3-5]。

赤泥含有大量的 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 等金属氧化物, 制铝工业每提取 1 t Al₂O₃ 排出 1-2 t 赤泥, 这些赤泥基本采用筑坝湿法堆存或干法堆存, 利用率相对较低^[6-8]。若以拜耳法生产氧化铝过程中所产生的赤泥为原料, 制备 Fe-Al 基絮凝剂, 不仅减少

堆放赤泥对环境造成的污染, 而且使赤泥中残存的铝、铁资源得到有效的利用^[9]。但是, 常规酸浸赤泥制备 Fe-Al 基絮凝剂过程中铁的溶出率较高, 铝的溶出率较低, 影响成品率。微波处理与传统的处理方式不同, 具有加热速度快、效率高、均匀传热等特点^[10], 并且微波的非热效应可以改善物质结构。因此, 本文主要通过探寻微波对赤泥的改性制备 Fe-Al 基絮凝剂的作用, 以及酸浸浓度、液固比、反应温度、反应时间等工艺条件对铝铁溶出率的影响, 进而探寻最优的 Fe-Al 基絮凝剂制备工艺。

1 试验原料及方案

1.1 试验原料

采用拜耳法生产氧化铝过程中产生的赤泥为原料, 其化学成分和含量见表 1。

表 1 赤泥的化学成分 / %
Table 1 Chemical composition of the red mud

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	S	P	烧损
40.23	16.95	19.53	2.13	0.19	3.73	0.19	3.48	0.22	0.07	13.28

收稿日期: 2018-04-05

基金项目: 国家自然科学基金 (NO.51674139)

作者简介: 郭庆 (1993-) 男, 研究方向为绿色冶金与冶金废弃物的综合利用。

通讯作者: 陈书文 (1972-) 女, 副教授, 研究方向: 材料化学。

由表 1 可见,拜耳法产生的赤泥中含有较高的 Fe_2O_3 , 有利于试验中铁离子的引入。赤泥中的铁元素主要以 Fe_2O_3 及其硅铁酸盐的形式存在, 铝则主要以 Al_2SiO_5 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 等硅酸盐类的物相形式存在。而硅酸铝盐在酸性环境中与 H^+ 反应后, 形成具有复杂空间结构的复合物, 不易溶于水, 这导致赤泥中的铝不易溶出。同时, 赤泥中还含有少量的 Na、Ca 等元素。

1.2 试验方案

1.2.1 常规酸浸赤泥铝铁溶出率试验方案

试验过程中, 首先将赤泥置于马弗炉中 750°C 焙烧 2h, 并通过正交试验的方法对赤泥的酸浸浓度、液固比(盐酸与赤泥的比例)、反应温度和反应时间等因素设计了一组“四因素三水平 $\text{L}_9(3^4)$ ”的正交试验, 水平变化影响因素见表 2。

表 2 酸浸赤泥正交试验因素水平 $\text{L}_9(3^4)$

Table 2 Orthogonal test level factors for acid leaching red mud $\text{L}_9(3^4)$

因素	酸浸浓度 /(mol·L ⁻¹)	液固 比	反应温度 /℃	反应时间 /min
水平 1	6	5:1	80	60
水平 2	9	6:1	100	120
水平 3	12	7:1	120	180

根据正交试验的设计原理, 利用上述四个影响因素和水平变量可以设计出 9 组正交试验, 具体试验设计思路见表 3。

表 3 酸浸赤泥正交试验设计

Table 3 Orthogonal test for acid leaching red mud

试验 序号	反应温度 /℃	反应时间 /min	液固 比	酸浸浓度 /(mol·L ⁻¹)
试验 1	80	60	5:1	6
试验 2	80	120	6:1	9

表 5 不同因素对 Fe-Al 基絮凝剂絮凝效果的影响

Table 5 Influence of different factors on flocculating effect of Fe/Al-base flocculant

因素	试验 19	试验 20	试验 21	试验 22	试验 23	试验 24	试验 25	试验 26	试验 27
pH	7	7	7	8	8	8	9	9	9
投放量 /ml	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.3
温度 /℃	30	20	40	20	30	40	30	40	20

2 结果与讨论

2.1 不同酸浸条件对赤泥中铝铁溶出率的影响

表 6 不同因素下赤泥中铝铁的溶出率 /%

Table 6 Dissolution rate of aluminum and iron in red mud under different factors

	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6	试验 7	试验 8	试验 9
铁溶出率 /%	75.02	58.25	90.17	96.67	98.18	66.63	91.80	88.42	96.21
铝溶出率 /%	24.13	25.44	21.19	23.67	25.52	20.35	24.70	18.93	23.20

试验 3	80	180	7:1	12
试验 4	100	60	6:1	12
试验 5	100	120	7:1	6
试验 6	100	180	5:1	9
试验 7	120	60	7:1	9
试验 8	120	120	5:1	12
试验 9	120	180	6:1	6

1.2.2 微波改性赤泥铝铁溶出率试验方案

根据上述最佳试验方案, 进行探究微波辐射对赤泥中铝铁溶出率的影响。试验过程中微波功率设置为 132 W、264 W 和 396 W 三个功率; 微波辐射时间设置为 2.5 min、5 min 和 7.5 min, 其相应的 9 组平行试验方案见表 4。

表 4 微波对酸浸赤泥铁铝溶出率的影响因素

Table 4 Influence factors on the dissolution rate of iron and aluminum in acid red mud by microwave

试验序号	辐射时间 /min	微波功率 /W
试验 10	2.5	132
试验 11	2.5	264
试验 12	2.5	396
试验 13	5	132
试验 14	5	264
试验 15	5	396
试验 16	7.5	132
试验 17	7.5	264
试验 18	7.5	396

1.2.3 Fe-Al 基絮凝剂絮凝效果检测

采用微波改性后赤泥最佳铁铝溶出率为试验组, 探究不同因素对制得的 Fe-Al 基絮凝剂处理污水的能力。试验过程中以 pH 值、投放量和温度为变量设计出了见表。

由表 6 可见,铁、铝的溶出率最高分别可达 98.18% 和 25.52%, 常规酸浸赤泥中铝的溶出率较低, 这对 Fe-Al 基絮凝剂的制备及絮凝效果产生很大的影响。铝铁溶出率进行极差分析,结果见表 7、8。

表 7 各因素对铁溶出率的影响

Table 7 Influence of various factors on the dissolution rate of iron

因素	反应温度 /℃	反应时间 /min	液固比	酸浸浓度 /(mol·L ⁻¹)
均值 1	74.48	87.83	76.69	89.80
均值 2	87.16	81.62	83.71	72.23
均值 3	92.14	84.34	93.38	91.75
极差	17.66	6.21	16.69	19.52

表 8 各因素对铝溶出率的影响

Table 8 Influence of various factors on the dissolution rate of aluminum

因素	反应温度 /℃	反应时间 /min	液固比	酸浸浓度 /(mol·L ⁻¹)
均值 1	23.59	24.17	21.14	24.28
均值 2	23.18	23.30	24.10	23.50
均值 3	22.28	21.58	23.80	21.26
极差	1.31	2.59	2.96	3.02

表 7 中由极差的大小可以判断出各因素对铁溶出率的影响程度依次为: 酸浸浓度 > 反应温度 > 液固比 > 反应时间; 同样, 从表 8 中可以判断出各因素对铝溶出率的影响程度依次为: 酸浸浓度 > 液固比 > 反应时间 > 反应温度。并且, 酸浸浓度是影响铝铁溶出率的最主要的因素。

上述结果是由于在试验过程中, 酸浸浓度低, 溶液中水的含量较高, 生成的 $AlCl_3$ 和 $FeCl_3$ 部分

发生水解, 使氧化铝和氧化铁的溶出率降低, 随着溶液中酸浸浓度的增加, 体系中的水解反应被抑制, 氧化铝和氧化铁的溶出率提高, 但酸浸浓度高挥发速度过快, 因此在此过程中酸浸浓度应适宜, 选择 9 mol/L; 试验中液固比小使赤泥与盐酸的接触面积减小, 影响铝铁的溶出率, 液固比增加, 反应液固接触面积增大, 有利于提高溶出率, 但耗酸量增加, 多余的酸将会导致聚合时碱量的增加, 试验中选择液固比为 7:1; 反应开始阶段酸浸浓度较高, 反应较为剧烈, 随着反应的进行酸浸浓度逐渐降低, 此时溶液中的溶出的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的含量较高, 从而抑制溶出率的进一步上升, 因此, 为使溶出过程充分进行, 酸浸时间为 2 h; 铁铝的溶出以放热反应为主, 但其反应过程中需破坏赤泥的晶体结构而吸收一定热量^[11], 因此升高温度有利于提高溶出速率, 但盐酸属于易挥发性酸, 温度过高会导致盐酸挥发过快, 从而影响赤泥中的铝铁的溶出效果^[12-13], 因此将试验温度设置为 100℃。

因此, 常规酸浸赤泥溶出铝铁的最佳工艺条件为反应温度 100℃、酸浸浓度 9 mol/L、液固比 7:1、反应时间 2 h, 此时铝的溶出率为 25.52%, 铁的溶出率为 98.18%。可见常规酸浸赤泥中铝的溶出率较低, 铁的溶出率较高, 导致 Fe-Al 基絮凝剂制备所需的铁铝比不匹配, 使其成品率下降。

2.2 微波对赤泥中铝铁溶出率的影响

不同试验条件下铝铁溶出率见表 9。

表 9 不同微波场作用后赤泥的铝铁溶出率

Table 9 Dissolution rate of aluminum and iron from red mud under different microwave conditions/%

	试验 10	试验 11	试验 12	试验 13	试验 14	试验 15	试验 16	试验 17	试验 18
铁溶出率 /%	84.03	84.41	83.91	83.03	97.08	86.66	76.40	32.84	32.84
铝溶出率 /%	20.00	19.85	18.21	26.86	21.82	20.98	35.49	24.46	21.35

微波作用时间和功率对铝铁的溶出率的影响

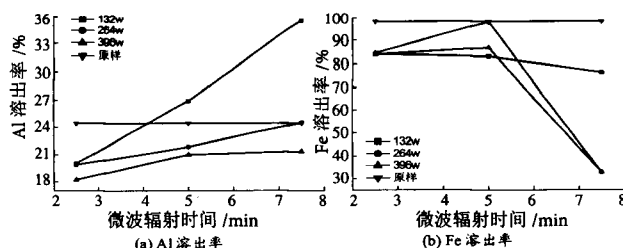


图 1 微波辐射时间对溶出率的影响

Fig. 1 Effects of microwave radiation time on the dissolution rate

结果见图 2、3。

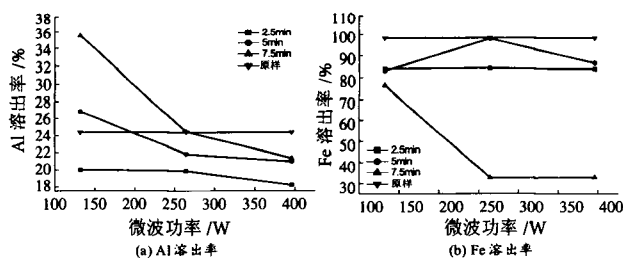


图 2 微波功率对溶出率的影响

Fig. 2 Effects of microwave power on the dissolution rate

由图 1 可见,当微波功率一定时,随着微波辐射时间的延长铝的溶出率增大,在 132 W 的条件下作用 5 min 和 7.5 min 时铝的溶出率超过了原样,这是由于在微波的作用下赤泥由内向外急剧加热,破坏赤泥的内部结构,其中的硅酸铝盐发生解聚,生成活性较高的 SiO₂ 和 Al₂O₃,新生成的 Al₂O₃ 易溶于盐酸,使赤泥中铝的溶出率得以提高;但新生成的 SiO₂ 在酸性环境中与 Fe₂O₃ 反应生成铁橄榄石 (Fe₂SiO₄),原赤泥中 Fe₂O₃ 的含量降低,铁的溶出被抑制;微波处理的时间过长会使 Al₂O₃、SiO₂ 和 CaO 的消耗增加,试验中为了提高铝的溶出率,选择微波辐射时间为 7.5 min。由图 2 可见,当辐射时间为 7.5 min 时,铝和铁的溶出率都随微波功率的增大而减小,故试验过程中选择微波功率为 132 W。

在微波功率为 132 W、辐射时间为 7.5 min 的条件下,微波有效改善赤泥的内部结构,发生解聚现象,生成铁橄榄石,铁的溶出率降低,铝的溶出率相对于微波改性前有所提高^[14]。进而使 Fe-Al 基絮凝剂的成品率提高。

2.3 微波改性前后铁铝溶出率对比

微波改性前后铁铝最佳溶出率对比结果见图 3。

由图 3 可见,在常规酸浸赤泥最佳工艺条件下

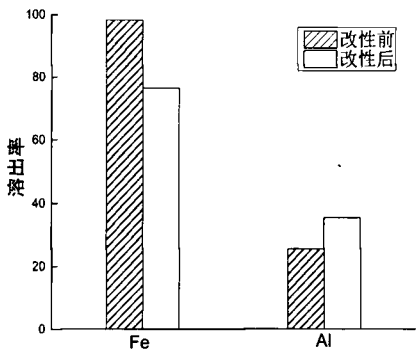


图 3 微波改性前后铁铝溶出率对比

Fig .3 Comparison of dissolution rate of iron and aluminum under microwave

铁的溶出率为 98.18%,铝的溶出率为 25.52%;微波改性后铁溶出率为 76.40%,铝的溶出率为 35.49%。微波改性后铁的溶出率降低了 21.78%,铝的溶出率提高了 9.97%。此时的铁铝比更适宜制备 Fe-Al 基絮凝剂。说明微波作用后,改变了赤泥的内部结构,硅酸铝盐解聚生成 SiO₂ 和 Al₂O₃,Al₂O₃ 在酸性氛围中溶出,使铝的溶出率升高。而 SiO₂ 与 Fe₂O₃ 在酸性环境中生成铁橄榄石,使铁的溶出率降低。

2.4 Fe-Al 基絮凝剂的效果

将赤泥置于微波功率为 132 W 的微波场中辐射 7.5 min,然后在温度为 100℃,酸浸浓度为 9 mol/L,液固比为 7:1 的条件下在油浴锅中酸浸 2 h,待其冷却后放入离心机中,调节转速至 1200 rad/min 离心 15 min,结束后取上清滤液。测定不同因素下 Fe-Al 基絮凝剂的污水处理能力,结果见表 10。

由表 10 可见,pH 值在 7~9 范围内,随着

表 10 不同因素下 Fe-Al 基絮凝剂的效果
Table 10 Effects of Fe/Al-base flocculant under different factors

	试验 19	试验 20	试验 21	试验 22	试验 23	试验 24	试验 25	试验 26	试验 27
吸光度	0.052	0.149	0.064	0.015	0.053	0.149	0.042	0.068	0.172
去浊率 /%	77.84	35.50	72.29	34.20	77.06	35.50	81.82	70.56	25.54

pH 值的增大絮凝能力并未提高,这主要是因为是在弱碱性环境中 Fe³⁺ 与 Al³⁺ 更易发生水解过程,从而破坏溶液中的胶体结构产生聚沉现象,但 pH 值与 Fe-Al 基絮凝剂的絮凝作用密切相关,其水解过程中通过羟基连接而成多核多羟基络合物,从而对水中的杂质微粒产生吸附作用;温度对 Fe-Al 基絮凝剂的吸附作用有很大的影响,温度在 20~30℃ 范围内变化时絮凝能力有所提高,但之后随着温度的升高絮凝能力降低,因此,适宜温度条

件为 30℃;随着投加量的增加,去浊率先升高后降低,这是因为投加初始阶段在溶液中形成带有不同电荷的羟基产物,从而降低胶体的表面电位,表面斥力降低发生絮凝,进一步投加,胶体表面的电位接近于零,絮凝速度加快,当投加量为 0.2 ml/L 时,去浊率达到最大为 81.82%,投放量过大会由于絮凝剂水解不完全而造成聚沉现象,所以投放量不宜过大。最终确定该絮凝剂的最适宜的聚合温度为 30℃,pH 值为 9,投放量为 0.2 ml/L。

3 结 论

(1) 在试验过程中, 对铁溶出率的影响程度依次为: 酸浸浓度 > 反应温度 > 液固比 > 反应时间; 而各因素对铝溶出率的影响程度依次为: 酸浸浓度 > 液固比 > 反应时间 > 反应温度。酸浸浓度是影响铝铁溶出率的最主要的因素。

(2) 在常规条件下, 酸浸赤泥溶出铁铝的最佳工艺条件为: 反应温度 100℃、酸浸浓度 9 mol/L、液固比 7:1 和反应时间 2 h, 此时铁和铝的溶出率均达到最佳, 铁的溶出率为 98.18%, 铝的溶出率为 25.52%。此时铝的溶出率较低, 影响 Fe-Al 基絮凝剂的成品率。

(3) 经微波功率为 132 W、辐射处理 7.5 min 后, 赤泥中铝的溶出率有所提高, 同时铁的溶出率降低, 此时铁的溶出率为 76.40%, 铝的溶出率为 35.49%。微波改性后铁的溶出率降低了 21.78%, 铝的溶出率提高了 9.97%。此时的铁铝比更适宜制备 Fe-Al 基絮凝剂。

(4) 在微波功率为 132 W、辐射时间 7.5 min 条件下, 酸浸温度为 100℃, 浓度为 9 mol/L, 液固比为 7:1 时在油浴锅中酸浸 2 h, 制得的 Fe-Al 基絮凝剂在温度为 30℃, pH 值为 9, 投放量为 0.2 ml/L 时, 絮凝效果最佳, 污水去除率为 81.82%。

参考文献:

- [1] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂 [M]. 中国建筑工业出版社, 2006.
- [2] 郝文奇, 周美华. 絮凝剂的研究现状及发展前景 [J]. 环境与发展, 2004, 16(1): 12-15.
- [3] 王燕, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 聚合铝基复合絮凝剂的特性 [J]. 环境科学, 2004(Z1):73.
- [4] Édith Poulin. Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment [J]. Hydrometallurgy, 2008, 92(1-2):16-25.
- [5] Gupta V K, Gupta M, Sharma S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste [J]. Water Research, 2001, 35(5):1125-1134.
- [6] 吴杰, 周艳梅, 马同森, 等. 以赤泥为原料合成聚合氯化铝铁复合絮凝剂及其应用 [J]. 化学研究, 2009, 20(1):29-32.
- [7] 毕诗文, 于海燕, 杨毅宏, 等. 拜耳法生产氧化铝 [M]. 冶金工业出版社, 2007.
- [8] R. K. Paramguru, P. C. Rath, V. N. MISRA. Trends in red mud utilization – a review [J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 2004, 26(1):1-29.
- [9] 景英仁, 景英勤, 杨奇, 等. 赤泥的基本性质及其工程特性 [J]. 轻金属, 2001 (4):20-23.
- [10] Pozar D M. Microwave Engineering [M] 3rd ed. New York:John Wiley & Sons,2005.
- [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): 31-34,67.
- [12] 张江娟, 邓佐国, 徐廷华. 赤泥酸浸的试验研究 [J]. 轻金属, 2005,(2):13-15.
- [13] 孟铁宏, 朱云勤, 胡兆平, 等. 改性拜耳法赤泥制备高纯度聚合氯化铝 [J]. 环保科技, 2009, 15(4):23-26.
- [14] Samouhos M, Taxiarchou M, Tsakiridis P E, et al. 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 (0):193-205.

(下转 82 页)

参考文献：

- [1] 田千秋. 锂辉石硫酸焙烧及浸出工艺研究 [J]. 稀有金属, 2011(1):118-123.
- [2] 张孝天. 微波作用于锂辉石原矿生产 β -锂辉石精矿的方法 [Z]. 中国专利: CN201110226695.1
- [3] 王世亨. 新疆可可托海锂辉石晶型转化焙烧研究 [J]. 新疆有色金属, 1995(1):30-35.
- [4] 吴贻安. 锂辉石相变和鉴定方法简介 [J]. 新疆矿冶, 1982(2): 92-96.
- [5] 游清治. 锂辉石的转型焙烧 [J]. 新疆有色金属, 1989(1):27-32.
- [6] 陈悦娣. 不同产地锂精矿的分析研究及工业应用 [J]. 新疆有色金属, 2014 (1):62-64.
- [7] 张彬. 微波场中氢氧化铝煅烧工艺及氧化铝晶型转变研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012. 80-87.

Study on Spodumene Phase Transformation in Microwave Field

Ji Chengqing¹, Shen Mingwei¹, Zhu Changluo¹, Zhao Chaohui¹, Cai Wang¹, Lai Yang¹, Ran Denggao²,
Zhou Xiong¹, Zhang Yi¹

(1.Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources,CGAS Research Center of Multipurpose Utilization of Mineral Resources of China Geological Survey, Chengdu,Sichuan ,China; 2.Sichuan Metallurgical Design and Research Institute , Chengdu,Sichuan,China)

Abstract: In this experiment, the crystallization transformation process of typical pyroxene concentrate in microwave field was studied, and the influence of temperature and time on the leaching rate of lithium in slag was analyzed and compared with that of conventional furnace heating. The results showed that the phase transition conditions obtained by the two heating methods were basically the same, but the lithium content of ore could be reduced to less than 0.2% by microwave heating, and the lithium leaching rate is increased by more than 10%. Microwave field-assisted phase transformation was an efficient and energy-saving way.

Keywords: Spodumene ;Microwave heating; Crystal type transformation; Roasting

////////////////////////////////////
(上接 121 页)

Study on Preparation of Fe/Al-base Flocculant from Red Mud by Microwave

Guo qing, Chen Shuwen, Zhang Junhong, He Zhijun, Hu Guojian, Tian chen

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning , China)

Abstract: In this paper, Bayer high iron red mud was modified by microwave, the influence of concentration of hydrochloric acid, liquid-solid ratio of hydrochloric acid to red mud, reaction temperature and reaction time on the dissolution rate of aluminum and ferrum were studied, and then the optimal technology of the preparation of Fe/Al-base focculant was discussed. The results showed that the dissolution rate of ferrum was reduced, the dissolution rate of aluminum was increased at the same time. Under the microwave power of 132 W, microwave radiation time 7.5 min, reaction temperature 100 ℃ , concentration of hydrochloric acid 9mol/L, liquid-solid ratio 7:1, reaction time 2 h and pHvalue as 9, the dissolution rate of iron and aluminum can reach 76.40% and 35.49% respectively. The dissolution rate of ferrum was reduced by 21.78%, the dissolution rate of aluminum was increased by 9.97% under microwave modification. Also, under those conditions, the production yield of flocculant was increased, then the preparation of Fe /Al-base focculant was added to the waste water at the temperature of 30℃ under the 0.2 ml/L addition, the decolorizing rate of polluted water can reach 81.82%.

Keywords: Red mud; Microwave modification;Fe/Al-base focculant