

活性白土废酸用于赤泥脱碱的研究与应用

王明理^{1,2}, 皮溅清³, 赵志强², 韦金钊², 刘建国²

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 广西田东锦鑫化工有限公司, 广西 百色 533000;
3. 杭州锦江集团, 浙江 杭州 310000)

[摘要] 氧化铝冶炼过程中产生大量赤泥, 赤泥的高碱性制约了其大规模消纳应用。本文采用活性白土废酸对赤泥进行脱碱试验, 考察了浸出温度、浸出时间、固液比及搅拌速度对赤泥中氧化钠去除率的影响, 并分析了赤泥酸浸前后的成分、粒度和物相, 得出以下结论: 赤泥脱碱的较佳条件为温度 55 ℃、时间 2 h、固液比 150 g/L、搅拌速度 260 r/min、单位赤泥活性白土废酸加入量 0.002 2 mol/g, 该条件下, 赤泥中氧化钠去除率达 90% 以上, 浸出后赤泥氧化钠含量为 0.46%, 符合赤泥规模消纳要求; 酸浸后的赤泥粒度粗化、表面光滑、空隙减少, 钠硅渣相消失, 酸过量时有棒状石膏晶体生成; 脱碱后的赤泥可用于制备水泥、硅钙硫镁肥、土壤改良剂等。该工艺同时处理了活性白土废酸和赤泥两种危废, 达到了以废治废的目的。

[关键词] 高碱性赤泥; 活性白土废酸; 脱碱; 资源化利用; 以废治废

[中图分类号] X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)05-0046-06
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.05.007

氧化铝在冶炼过程中产生大量赤泥, 依据矿石品位、技术水平和生产工艺等因素差异, 每生产 1 t 氧化铝, 产生 0.8 ~ 3.0 t 赤泥。根据全球尾矿登记记录, 2014 年赤泥超过 35 亿 t^[1], 此后每年增加 1 ~ 1.2 亿 t^[2]。通常, 赤泥的处理方法是筑坝堆存。但因赤泥具有高碱性特性, 长时间堆存会带来一系列环境问题, 如污染土壤和地下水等。

目前, 不同种类的赤泥利用技术主要包括: 回收有价金属(铁、铝、钛、钨等); 制作建筑材料(水泥、砖、陶瓷材料、路基材料等); 制备治理污染物(有毒气体、酸性水体和土壤)的修复材料; 稳定/固化受砷污染的海洋沉积物; 用做各种反应的催化剂等。但是赤泥的高碱性制约了其在这些方面的大规模利用^[3-4]。目前赤泥脱碱的主要工艺有水洗法、海水

中和法、盐浸出法(石膏)、酸浸法(H₂SO₄、HCl、HNO₃、H₃PO₄、有机酸)^[5]、酸性气体中和法(CO₂、SO₂)、水热法、火法冶金、微生物脱碱法等。

广西田东曙光科技有限公司年产 6 万 t 高效活性白土, 每年副产 90 万 t 7% ~ 8% 的稀硫酸, 该稀硫酸目前的处理方法是石灰石中和。如果用该稀硫酸中和赤泥中的碱, 则可达到以废治废的目的。为了利用工业废硫酸获得高效脱碱效率, 本文分析工业废硫酸浸出赤泥的主要影响因素、脱碱机理以及脱碱前、后赤泥成分、粒度、物相等的变化, 以期工业废硫酸处理赤泥工业化应用提供数据参考。

1 试验介绍

1.1 试验原料

试验用赤泥样品来源于广西壮族自治区某拜耳法生产氧化铝企业, 赤泥的主要成分见表 1。

表 1 赤泥主要成分

Table 1 Main compositions of red mud %

成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	含液率
含量	19.32	12.65	27.81	5.48	17.74	0.33	5.47	27.70

注: 成分分析用的赤泥为不洗涤直接烘干的赤泥

[收稿日期] 2021-12-30

[作者简介] 王明理(1989—), 男, 河南南阳人, 博士研究生, 工程师, 主要研究方向为氧化铝生产工艺及理论研究。

[通信作者] 皮溅清(1965—), 男, 湖南益阳人, 硕士研究生, 教授级高级工程师。

[引用格式] 王明理, 皮溅清, 赵志强, 等. 活性白土废酸用于赤泥脱碱的研究与应用[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(5): 46-51.

由表1可见,赤泥含液率为27.70%。该赤泥中的碱主要为氧化钠,其含量为5.47%,包含液相中的溶解碱和固相中的结合碱。赤泥中的碱不但造成环境污染,而且使得赤泥无法作为二次资源利用。赤泥中除氧化钠外,还有容易与酸反应的氧化钙,其含量为17.74%,另外还含有氧化铝、氧化硅、氧化铁、氧化钛以及少量的氧化镁。

试验用工业废硫酸取自广西田东曙光科技有限公司,其浓度为1.68 mol/L,同时含有微量的金属离子,如表2所示。

表2 活性白土废酸金属离子及浮游物含量

Table 2 The metal ions and plankton contents of activated clay waste acid g/L

成分	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Fe ³⁺	浮游物
含量	0.14	1.47	1.67	0.05	0.74	0.09

由表2可知,活性白土废硫酸中含有镁、铝、铁、钠、钾等少量金属离子,浮游物为0.09 g/L,活性白土废酸较为纯净,不需经过特殊处理,可直接用于赤泥中和脱碱。

1.2 试验方法

将一定量的赤泥样品放入锥形瓶中,然后加入配置好的稀硫酸,调配成固体含量为150 g/L的料浆;然后控制酸量、时间、温度等条件,使用恒温振荡器,在258 r/min搅拌转速下恒温反应一定时间;用真空抽滤机对料浆进行液固分离,滤液收集,并对滤饼用热水进行洗涤,然后在105℃烘箱里烘干以备后续分析。

1.3 分析方法

采用X荧光仪(Axions, PANalytical, 荷兰)分析赤泥中钠等元素含量。利用式(1)计算氧化钠的去除率(η)。

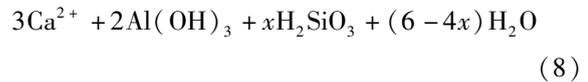
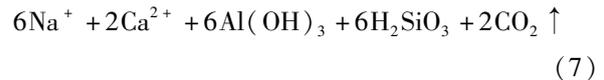
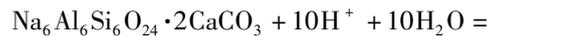
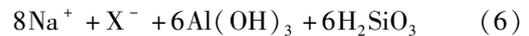
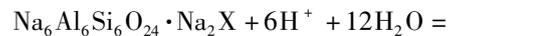
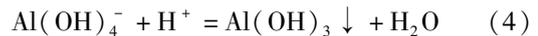
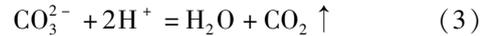
$$\eta = [(m_1 \times n_1 - m_2 \times n_2) / m_1 \times n_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为赤泥中氧化钠的去除率,%; m_1 为试验用赤泥的重量,g; n_1 为赤泥中的氧化钠含量,%; m_2 为浸出渣的重量,g; n_2 为浸出渣中氧化钠的含量,%。

采用激光粒度仪(马尔文仪器有限公司, MS2000+2000MU)、X射线衍射分析仪(铜靶,D/MAX2500X,理学株式会社,日本)、扫描电镜(JSM-6700LV和JSM-IT100,JEOL,日本)等设备,对赤泥与浸出渣进行分析。

2 试验原理

拜耳法生产氧化铝得到的赤泥物相是钙硅渣($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{12-4x}$)、钠硅渣 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Na}_2\text{X}$ (X表示 SO_4^{2-} 、 2AlO_2^- 、 2Cl^- 等)、氧化铁,以及赤泥附液中的氢氧化钠、铝酸钠、碳酸钠等,在酸浓度较低时,除氧化铁外均易与酸发生反应,可能的化学反应如式(2)~(8)所示^[6-7]。



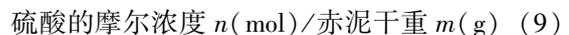
3 结果与讨论

影响赤泥酸浸效果的主要因素有酸加入量、反应温度、反应时间等,对各影响因素进行单条件试验,并进行分析。

3.1 硫酸加入量

固定试验条件:固液比150 g/L、搅拌速度260 r/min、温度85℃、时间3 h,考察单位赤泥加酸量 a 依次为0、0.001 3 mol/g、0.001 7 mol/g、0.002 2 mol/g、0.003 5 mol/g、0.005 2 mol/g、0.006 9 mol/g时赤泥的脱碱效果,结果如图1所示。

单位赤泥的加酸量 a (mol/g) =



由图1可以看出,不加酸直接用热水浸泡赤泥3 h,氧化钠的去除率为20.64%,溶液的pH值为11.18,呈强碱性;酸加入量为0.001 3 mol/g时,赤泥中氧化钠去除率为77.44%,此时溶液呈弱碱性,pH值为8.77;当酸量增大到0.002 2 mol/g,氧化钠的去除率为85.00%,溶液的pH值为6.74,呈中性;继续增大酸量,氧化钠的去除率进一步增大至92%左右,但此时溶液呈酸性。综合考虑,选择酸加入量

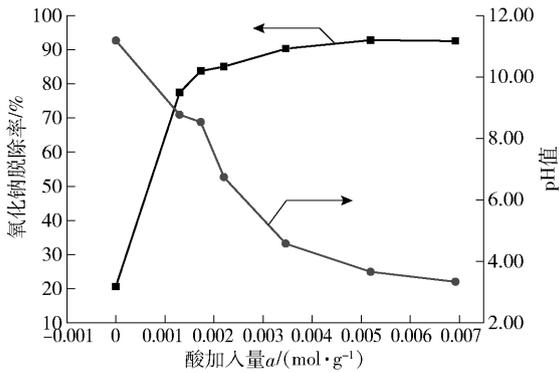


图1 硫酸加入量对赤泥中氧化钠去除率的影响
Fig.1 Effect of sulfuric acid addition on leaching rate of sodium oxide in red mud

为 0.002 2 mol/g 较合适,可保证氧化钠有较高的去除率,同时浸出液基本为中性。

3.2 温度

固定试验条件:单位赤泥加酸量 $a = 0.0022 \text{ mol/g}$ 、固液比 150 g/L、搅拌速度 260 r/min、时间 3 h,考察反应温度依次为 45 °C、55 °C、65 °C、75 °C、85 °C 时赤泥的脱碱效果,结果如图 2 所示。

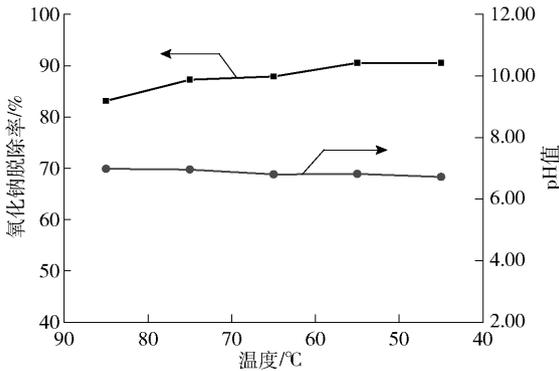


图2 温度对赤泥中氧化钠去除率的影响
Fig.2 Effect of temperature on leaching rate of sodium oxide in red mud

由图 2 可知,控制酸加入量等其他条件不变,温度为 85 °C 时,赤泥中氧化钠的去除率为 83.14%,浸出液的 pH 值为 6.98;随着温度的降低,氧化钠的去除率逐渐升高,当浸出温度为 55 °C 时,氧化钠的去除率为 90.54%;进一步降低浸出温度,氧化钠的去除率并没有明显的提升。浸出温度对浸出液的 pH 值影响不大,均在 6.8 左右。温度对氧化钠去除率的影响主要原因可能为,在温度较高时,酸与赤泥中的氧化钙反应速度较快,消耗掉部分硫酸,导致赤

泥中氧化钠的去除率降低。综合考虑,浸出温度为 55 °C 较为合适。

3.3 时间

固定试验条件:单位赤泥加酸量 $a = 0.0022 \text{ mol/g}$ 、温度 55 °C、固液比 150 g/L、搅拌速度 260 r/min,考察反应时间依次为 10 min、30 min、60 min、120 min、180 min 时,赤泥的脱碱效果,结果如图 3 所示。

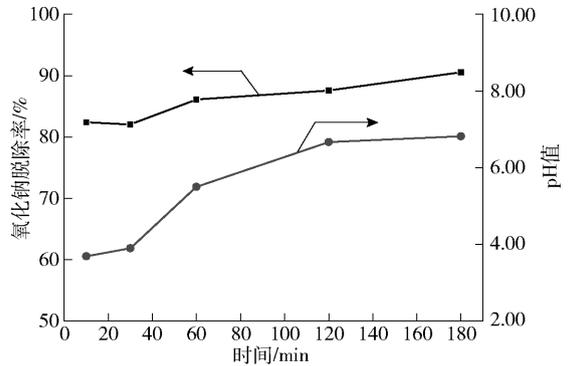


图3 时间对赤泥中氧化钠去除率的影响
Fig.3 Effect of time on leaching rate of sodium oxide in red mud

由图 3 可知,在其他条件不变的情况下,时间对赤泥中氧化钠和浸出液的 pH 值影响较大。随着浸出时间的延长,氧化钠的去除率和浸出液的 pH 值均增大;当浸出时间为 120 min 时,氧化钠的去除率为 87.57%,浸出液 pH 值为 6.67;继续延长时,氧化钠的去除率和浸出液 pH 值均无大的变化。综合考虑,选择浸出时间为 120 min 较合适。

3.4 粒度分析

对赤泥与浸出渣用激光机粒度仪进行分析,结果如图 4 所示。

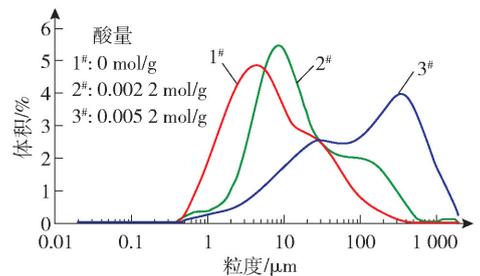


图4 赤泥酸浸前、后的粒度分布
Fig.4 Particle size distribution of red mud before and after acid leaching

由图 4 可以看出原赤泥的粒度较细, - 45 μm

占比为90%;加酸量为0.002 2 mol/g时,酸浸后赤泥的粒度变大,-45 μm 占比为75%,表明赤泥经过酸浸后发生了附聚,粒度变大;加大酸量,赤泥的粒度进一步粗化,-45 μm 占比为35%,主要原因是生成了大量石膏晶体。

3.5 物相分析

在一定条件(浸出条件为:固液比为150 g/L,搅拌速度为260 r/min,温度为55 $^{\circ}\text{C}$,时间为2 h)下,对赤泥与浸出渣的物相进行分析,结果如图5所示。

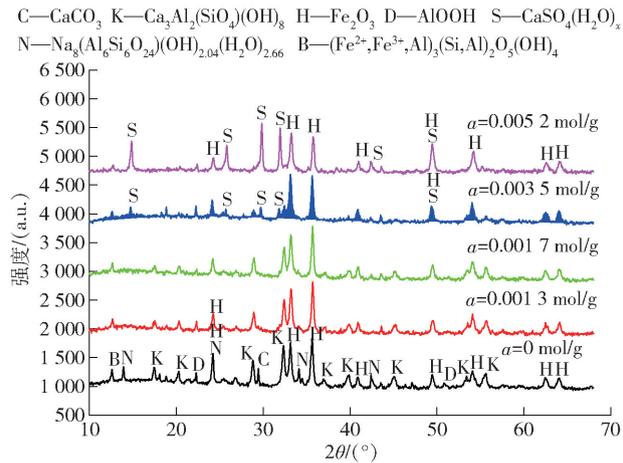


图5 不同酸添加量时浸出渣的XRD图谱

Fig.5 XRD spectrum of leaching residue with different acid addition

由图5可知,不用硫酸浸出时,赤泥的主要物相有绿泥石[$(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]、钠硅渣[$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_{2.04}(\text{H}_2\text{O})_{2.66}$]、钙硅渣[$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_8$]、一水硬铝石(AlOOH)、赤铁矿(Fe_2O_3)、碳酸钙(CaCO_3)。当酸量小于0.001 7 mol/g时,浸出渣的主要物相为绿泥石、钙硅渣、赤铁矿,表明这些物相较难浸出,基本不见钠硅渣的衍射峰,表明浸出效果较好;继续增大酸量至0.003 5 mol/g以上时,浸出渣的主要物相为赤铁矿、石膏[$\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_x$]、绿泥石,表明随着酸量的加大,硫酸将钙硅渣解离,产生了新的物相石膏。

在一定条件下,使用硫酸浸出赤泥时,赤泥中主要物相浸出由易到难的顺序依次为碳酸钙、钠硅渣、钙硅渣、赤铁矿、绿泥石。

3.6 电镜分析

用扫描电镜分析了不同酸浓度浸出后浸出渣的微观结构,结果如图6所示。

由图6可以看出,赤泥不加酸,只用水浸泡后,

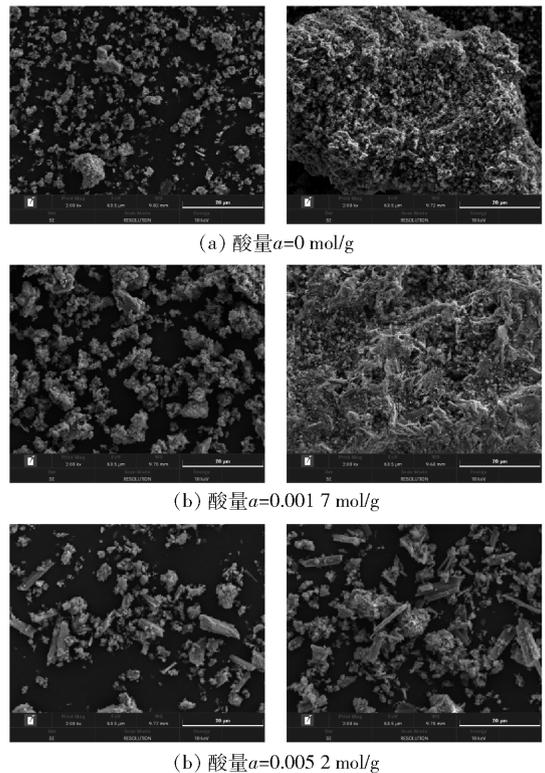


图6 不同酸添加量时浸出渣的SEM图像
 Fig.6 SEM images of leaching residue with different acid addition

赤泥粒度较细,菱角分明,众多微小的颗粒附聚在一起,表面疏松多孔,有利于硫酸渗透进入赤泥颗粒内部,加速脱碱过程。当酸加入量为0.001 7 mol/g时,浸出渣的粒度略微变粗,赤泥颗粒表面圆润,同时可以看到赤泥表面变得致密,硫酸与赤泥反应新生成的物相如石膏等将赤泥表面的部分孔道阻塞,阻碍硫酸向赤泥内部渗透,影响脱碱效果。进一步加大酸量至0.005 2 mol/g时,赤泥中出现了棒状晶体,此为硫酸与赤泥中的钙反应生成的硫酸钙结晶。

4 活性白土废酸中和赤泥的利用

在现有工艺条件下,活性白土废酸的主要处理方法是,直接与石灰石反应,生成石膏,然后出售。此方法不仅会增加活性白土的生产成本,废硫酸也未得到充分利用,而且废酸与石灰石反应产生大量的酸蒸气,污染环境。

控制合适的条件,采用活性白土产生的废酸和赤泥进行中和反应,可有效地将赤泥中的碱含量降低至0.5%以下,满足脱碱赤泥的后续资源化利用,

工业应用流程如图 7 所示。

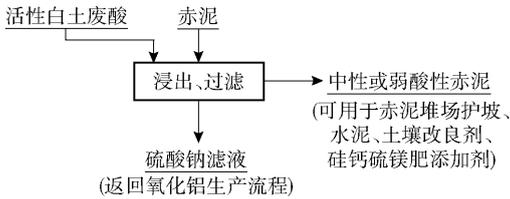


图 7 活性白土废酸中和赤泥工艺简图

Fig. 7 Process diagram of neutralizing red mud by activated clay waste acid

在活性白土废酸加入量 0.0022 mol/g 、固液比 150 g/L 、搅拌速度 260 r/min 、温度 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 2 h 的条件下,赤泥中的氧化钠去除率为 90% 以上,浸出渣氧化钠含量为 0.46% ,碱性大幅降低,可以进行后续的大规模使用,如送至水泥厂配料,用作赤泥坝边坡复垦,或与硅锰渣以及其他原料制硅钙硫镁肥料等。浸出液返回拜耳法生产流程中,浸出液中硫酸根离子在随矿石进行高温溶出的过程中,最终生成 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 进入到赤泥中,随赤泥外排。

该工艺既可以经济廉价地消纳部分赤泥,又可以解决活性白土废酸的利用问题,整个工艺流程无新的废料产生,真正做到以废治废。该工艺已在田东锦江化工园区内进行应用,效果良好。

5 结论

针对高碱性赤泥无法进行大规模消纳的问题,本文采用活性白土废酸对高碱赤泥进行脱碱试验,考察了浸出温度、浸出时间、固液比及搅拌速度对赤泥中氧化钠去除率的影响,并分析了赤泥酸浸前后的成分、粒度和物相,得出以下结论。

1) 活性白土废酸浸出赤泥中氧化钠的最佳条件为:温度 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 2 h 、固液比 150 g/L 、搅拌速度 260 r/min 、单位赤泥活性白土废酸加入量为 0.0022 mol/g ,该条件下,赤泥中的氧化钠去除率达到 90% 以上,酸浸后赤泥中氧化钠含量为 0.46% ,

碱性大幅降低,浸出液基本呈中性,符合后续赤泥的大规模消纳条件。

2) 赤泥酸浸后粒度粗化,表明发生了附聚;酸浸后赤泥表面光滑、空隙减少,表明硫酸与钙硅渣反应会生成硫酸钙结晶覆盖在浸出渣颗粒表面,阻碍硫酸与赤泥的进一步反应,影响脱碱效果。

3) 赤泥酸浸后,其中的钠硅渣物相消失,酸量过大时会有棒状石膏晶体生成;使用硫酸浸出赤泥时,赤泥中主要物相浸出由易到难的顺序依次为碳酸钙、钠硅渣、钙硅渣、赤铁矿、绿泥石。

该工艺已在田东锦江化工园区内进行应用,效果良好,每年可处理赤泥约 53.6 万 t ,处理后的低钠赤泥可用作制备水泥、硅钙硫镁肥、土壤改良剂、赤泥坝边坡复垦的材料等。

[参考文献]

- [1] POWER G, GRAFE M, KLAUBER C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices [J]. Hydro-metallurgy, 2011, 108: 33-45.
- [2] XUE Shengguo, ZHU Feng, KONG Xiangfeng, et al. A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (red mud) [J]. Environmental Science Pollution Research, 2016, 23: 1120-1132.
- [3] LYU Fei, HU Yuehua, WANG Li, et al. Dealkalization processes of bauxite residue: a comprehensive review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123671.
- [4] BERTA Kinga M, KURDI Robert, LUKÁCS Pál, et al. Red mud with other waste materials as artificial soil substitute and its effect on Sinapis alba [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 287: 112311.
- [5] LI Wang, ZHU Xiaobo, TANG Shen. Selective separation of sodium from red mud with citric acid leaching [J]. Separation Science and Technology, 2017, 52: 1876-1884.
- [6] KIRWAN L J, HARTSHORN A, MCMONAGLE J B, et al. Chemistry of bauxite residue neutralisation and aspects to implementation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 119: 40-50.
- [7] COUPERTHWAITTE S J, JOHNSTONE D W, MILLAR G J, et al. Neutralization of acid sulfate solutions using bauxite refinery residues and its derivatives [J]. Industrial Engineering Chemical Research, 2013, 52: 1388-1395.

Study and application of dealkalization of red mud with activated clay waste acid

WANG Ming-li^{1,2}, PI Jian-qing³, ZHAO Zhi-qiang², WEI Jin-chuan², LIU Jian-guo²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Guangxi Tiandong Jinxin Chemical Co., Ltd., Baise 533000, China;

3. Hangzhou Jinjiang Group, Hangzhou 310000, China)

Abstract: A large amount of red mud is produced in the process of alumina smelting. The high alkalinity of red mud restricts its large-scale consumption and application. In this paper, the alkali removal test of red mud was carried out with waste acid of activated clay. The effects of leaching temperature, leaching time, solid-liquid ratio and stirring speed on the removal rate of sodium oxide from red mud were investigated, and the composition, particle size and phase of red mud before and after acid leaching were analyzed. The following conclusions were drawn: the better conditions for alkali removal of red mud are temperature 55 °C, time 2 h, solid-liquid ratio 150 g/L, stirring speed 260 r/min, addition of waste acid of activated clay per unit of red mud 0.0022 mol. Under this condition, the removal rate of sodium oxide in red mud is more than 90%, the content of sodium oxide in red mud after leaching is 0.46%, and the scale consumption of composite red mud is required; after acid leaching, the red mud has coarsened particle size, smooth surface, reduced voids, disappeared sodium silicon slag phase, and clavicular gypsum crystals are formed when the acid is excessive. The dealkalized red mud can be used to prepare cement, silicon calcium sulfur magnesium fertilizer, soil improver, etc. The process simultaneously treats two kinds of hazardous wastes, namely waste acid of activated clay and red mud, and achieves the goal of treating wastes with wastes.

Key words: high alkaline red mud; activated clay waste acid; dealkalization; resource utilization; treating wastes with wastes

中国铝业前三季度经营业绩持续向好

10月25日,中国铝业股份有限公司(以下简称中国铝业)发布2022年度三季度业绩报告。2022年前三季度,中国铝业紧盯降本增效,充分发挥专业化经营和内部协同优势,对内服务降本、对外创收增效,实现营业收入2060.72亿元,同比实现增长;实现利润总额83.68亿元,净利润69.97亿元;实现经营性现金净流入193.6亿元;2022年三季度末,公司资产负债率59.79%,较年初进一步优化。氧化铝、电解铝、炭素产量同比均实现增长。

2022年,中国铝业坚持价值创造、持续深化改革,加快绿色转型、科技创新步伐,质量效益快速提升,成本控制能力进一步增强。深化改革三年行动任务全部完成。公司纳入董事会建设范围的78家企业全部建立了董事会,328名企业领导人员全部签订了《岗位聘任协议》和《经营业绩责任书》,骨干人员获得股权激励。成立中铝碳素、中铝新材料,完成甘肃、贵州、山西河津区域企业一体化整合,企业规模效益和集中优势显现。可推广的电解铝“五标一控”、氧化铝“三化一提升”管理模式,塑造了行业管理品牌。赤泥综合利用取得新突破。三大经营平台充分发挥基地化、集群化、协同化优势,对内降本、对外创效,成本竞争力达到行业一流水平,尤其在疫情期间,三大平台协同运作,保供保供保运,确保了产业链、供应链安全。

(资料来源:中国有色金属报)