

赤泥在铁、钪元素回收及建筑材料领域的研究进展

赵 梓¹, 赵爱春¹, 叶 鑫¹, 刘宸嘉¹, 李 旭¹, 曾 森², 康 丽¹

(1. 太原科技大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

2. 辽宁省辽阳生态环境监测中心, 辽宁 辽阳 111018)

[摘 要] 赤泥中含有丰富的铁资源,还含一定量的稀有金属,若是堆存处置,不仅对环境造成极大危害,而且浪费金属资源。本文在对赤泥产出及成分分析的基础上,着重介绍赤泥回收铁和钪的新技术以及在建筑材料制备技术方面的研究进展。火法处理赤泥工艺金属提取效果较好且可以实现有价元素的分步回收,缺点是铁精矿品位较低,成本高;湿法工艺技术简易,成本及能耗低,但存在酸耗量大且多种元素同时浸出、废液无害化处理难度大等缺点。采用火法-湿法冶金联合工艺提钪可以实现赤泥中铁和钪的分步分离,缺点是工艺流程复杂,成本高及能耗较高。由于赤泥含大量钠碱,在制作水泥等建筑材料时会出现“泛霜”等现象,抑制了其在制备建筑材料领域的应用。因此,低成本绿色环保大规模利用赤泥仍是未来铝工业面临的难题,笔者认为可以从以下几方面开展研究:将赤泥预处理成超细粉,提高溶出率;研究金属回收过程中的闭环工艺,尽量减少废液产生;研究赤泥脱碱及减放射线工艺,与其他工业废渣废液协同开发利用,实现以废治废。

[关键词] 赤泥; 铁回收; 钪回收; 建筑材料; 绿色冶金; 赤泥脱碱; 以废治废

[中图分类号] TF821; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)02-0096-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.02.013

0 引言

赤泥是氧化铝提取过程中排放的主要强碱性废料,主要含铁、铝、硅、钙和少量或微量钪、钒、锆等稀有金属,累计储量可观,具有较大的回收利用潜力。目前处理赤泥最广泛的方法是将赤泥堆存起来或直接排入海洋中。赤泥中含有大量颗粒细小、碱度高的金属离子,若堆存不当,不仅污染附近的水资源、空气,也会对人类的健康造成危害。随着铝工业的

发展,国内氧化铝企业主要以进口矿为主,铝土矿品位降低,赤泥产量越来越大,除主要组成成分外,赤泥还含有一定量的钠碱、重金属元素、放射性元素等杂质,资源化利用难,大部分堆存在渣场^[1]。

减少赤泥的产量、实现赤泥综合利用及大规模消纳是铝冶炼行业目前面临的紧要课题。赤泥是氧化铝工业生产的废弃物,由于工艺的局限性,大量铝元素和铁元素以氧化物的形式存在于赤泥中。近年来国内外许多学者将赤泥作为二次资源进行金属元素的综合回收利用。赤泥中铁含量为5%~50%,主要以赤铁矿、褐铁矿和针铁矿等形式存在,回收铁的主要方法有物理分选、焙烧还原-磁选、熔炼还原-磁选和湿法冶金工艺等^[2]。由于常规选矿技术对赤泥中弱磁性铁矿物的分选效果不明显,对铁矿石进行磁化还原反应,弱磁性物料发生磁性转变之后,再进行相应的磁选工艺可以得到高品位、高回收率的选矿指标;目前,赤泥中的稀土元素回收较多的是钪,铝土矿精炼过程中超过98%的钪被富集到赤泥中,赤泥中钪的经济价值占有稀土元素价值的比例超过了90%^[3],随着多种新兴行业的快速发展及

[收稿日期] 2022-05-17

[第一作者] 赵梓(1998—),女,甘肃庆阳人,硕士研究生,研究方向为有色金属冶金。

[通信作者] 赵爱春(1985—),女,山西朔州人,博士,教授,硕士生导师,主要研究方向为冶金固废资源化利用及高压湿法冶金。

[基金项目] NSFC-山西煤基低碳联合基金(U1710257);山西省高等学校科技创新项目(2019L0656);太原科技大学博士启动基金(20142001);山西省基础研究计划资助项目(202103021224281);多金属共生矿生态冶金教育部重点实验室开放基金资助项目(2020003);太原科技大学研究生教育创新项目(SY2022012)。

[引用格式] 赵梓, 赵爱春, 叶鑫, 等. 赤泥在铁、钪元素回收及建筑材料领域的研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(2): 96-103.

铝合金行业的兴起,市场对钪的需求也越来越大,预计到2023年,钪的需求量可达3 000 t/a^[4],目前赤泥提钪工艺可分为湿法冶金工艺和火法-湿法冶金联合工艺两种。

我国建材市场较大,赤泥用于制备建筑材料有很大优势,部分技术已经进入了中试或者产业化示范阶段,为实现将赤泥废渣、废碱液高效合理化处置,赤泥在水泥、免烧结陶粒和免烧砖等方面的应用也具有重要意义。本文着重介绍赤泥回收铁和钪的新技术以及赤泥在制备水泥、免烧结陶粒和免烧砖等方面的研究进展,提出目前存在的技术难点,并对今后的技术突破和研究发展方向进行展望。

1 赤泥产量及成分

1.1 产量及利用率

据统计,每生产1 t氧化铝产生1~2 t赤泥,近5年我国赤泥产量超过全球氧化铝产量的50%^[1],但综合利用方面明显落后,2020年赤泥利用量不足2 000万 t,综合利用率仅为17.23%^[5]。2016—2020年我国赤泥的产生量及利用数据见表1^[6]。

表1 2016—2020年赤泥产生与利用数据

Table 1 Production and utilization data of red mud in 2016—2020

年份	产生量/万 t	利用量/万 t	利用率/%
2016	9 025	1 223	13.55
2017	10 530	1 542	14.64
2018	10 773	1 709	15.86
2019	10 897	1 797	16.49
2020	10 988	1 893	17.23

1.2 成分分析

不同地方生产氧化铝的技术水平和生产方式不同,赤泥成分也各有差异,表2^[7]列出一些国家具有代表性的赤泥主要成分,均包括Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、CaO和Na₂O。目前,根据铝土矿中铝含量的不同,所产生的赤泥主要分为拜耳法赤泥、烧碱法赤泥和联合法赤泥,这3种工艺得到的赤泥Na₂O含量均较高,这是导致赤泥呈强碱性的主要原因^[8-9]。赤泥中除Fe、Al等有价元素,还有钪、钇和镧系元素共17种稀土元素,表3^[10]为某些国家和地区代表性赤泥的稀土成分。赤泥的高储量和相对较高的钪含量可以作为钪的直接资源,以应对未来钪需求量的不断增长。

表2 不同国家赤泥的化学组成(质量分数)

Table 2 Chemical composition of red mud

from different countries					%
国家	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O
法国	42.00	14.00	6.00	—	2.00
希腊	45.03	17.22	7.15	8.47	2.65
印度	36.69	20.01	6.51	1.43	5.09
牙买加	46.78	16.32	6.35	4.76	3.56
罗马尼亚	44.06	18.51	10.94	4.28	5.07
美国	35.29	17.15	11.22	9.64	5.07
中国	16.91	15.01	17.55	23.49	4.60

2 从赤泥中回收铁

铁元素一般以赤铁矿、少量针铁矿和磁铁矿形成存在于赤泥中,含量较高。国内外学者将如何高效回收赤泥中的铁作为主流研究方向之一,目前,从赤泥中回收铁的工艺主要包括直接磁选、焙烧还原-磁选、熔炼还原-磁选、湿法冶金等。

表3 不同产地赤泥中REE含量(质量分数)

Table 3 REE content in red mud from different producing areas

								10 ⁻⁶
矿石产地	生产厂家	生产方法	Sc	Y	Ce	La	Pr	ΣLa-Lu
希腊	希腊铝厂	拜耳法	121	75.7	368	114	28	712.8
印度	—	拜耳法	50	10	110	70	—	185
土耳其	—	—	—	2.2~21.9	76.1~728.5	19.2~356.2	4.7~102.7	1 068~1 957.5
广西	平陆铝厂	拜耳法	100	300	700	—	—	800
山西	山西铝厂	拜耳法	64.3	80.5	626.8	309.3	—	1 215.22
河南	郑州铝厂	拜耳法	5 420	495	77.38	61.25	17.25	2 582.38

2.1 物理分选回收铁

重选法是根据赤泥颗粒密度差及在流体介质中运动方向和速率的不同进行分选。重选法工艺比较简单,容易操作,投资成本低,无污染,但赤泥粒径较小,各物相之间容易存在团聚包覆现象,分选困难。Liu 等^[11]采用重选法,即先采用旋流器浓缩脱泥,再采用选矿机进行精选富集,确定旋流器的最佳参数组合为物料浓度 13%、底流口直径 $\Phi 7$ mm、给料压力 0.12 MPa,底流 -5 μm 颗粒含量 18.78% ~ 38.43%,此条件下全铁回收率为 23.07% ~ 43.4%;选矿机最佳参数为物料浓度 25%、振动频率 35 Hz、转动速度 6 r/min,此条件下铁品位为 26.75% 的赤泥经“两级旋流器+悬振锥面选矿机”组合分选后,得到了铁品位为 48.83% 的精矿。

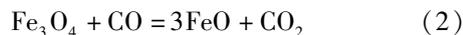
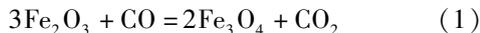
磁选法利用磁选机将未经处理的赤泥进行磁性矿物分离,适用于磁铁矿含量较高的赤泥,一般工业上对赤泥进行磁选粗选,粗精矿再经磁选精选得到铁精矿。山东滨州某铝土矿厂将 TFe 品位为 20% 的赤泥经过 SLon 立环脉动高梯度磁选机强磁一粗一扫选的工业试验后,最终获得铁精矿 TFe 品位约 50.47%、TFe 回收率 40.19% 的良好选矿指标。某拜耳法赤泥粒度较粗,-0.074 mm 占比 44.77%,铁品位为 39.42%,该赤泥中的铁矿物分离难度较大,王健月等^[12]对试样中的铁矿物进行强磁选预富集,最佳条件为磨矿细度 -0.074 mm 占比 80.75%、强磁选背景磁感应场强度 1.2 T,此条件下可获得铁品位 52.89%、铁回收率 59.85% 的铁精矿。磁选法设备运行稳定,能源损耗低,磁选之前对赤泥预处理,即磨矿-分级-磁选,可有效提高磁选效率。但单一磁选难以捕获铁与铝、硅和钙等元素形成的胶结体颗粒,多次磁选费用高,浪费能源,铁精矿中杂质含量不能达标。

物理分选处理赤泥污染小、处理量大、便于管理,但得到的铁精矿铁品位低,杂质含量高,需多次破碎、粉磨分选处理尾矿,目前比较适用于原料预处理或尾矿后处理。

2.2 焙烧还原-磁选回收铁

焙烧还原-磁选工艺是将赤泥、还原剂、添加剂磨细混匀之后再高温焙烧还原,将赤泥中赤铁矿转变成磁铁矿或单质铁,最后再通过磁选方法回收铁^[13]。徐文珍等^[14]以氢气和碳粉作为还原剂,在温度 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 150 min 和碳/铁质量比

2:0 的条件下,直接还原焙烧,再将焙烧后的赤泥进行细磨磁选,得到的铁粉品位为 93.19%,铁回收率为 79.53%。该试验中赤泥中的铁依次经过氢气预还原、碳热二次还原,铁氧化物的还原顺序由高价氧化物向低价氧化物逐级转变,即 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$,具体反应见式(1)~(3)^[15]。



此工艺是回收赤泥中铁的主要方法,具有操作简单、投资成本低的优点。直接磁选很难有效回收赤泥中的铁,焙烧还原将赤泥中的赤铁矿基本转变为磁铁矿,二次磁选有利于提高铁回收率,但磁选时粉末粒度不宜过细,容易降低铁粉品位。

2.3 熔炼还原-磁选回收铁

熔炼还原-磁选工艺的熔炼工序通常在高温 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上,赤泥中铁氧化物为熔融状,通过加入还原剂、添加剂进行反应,最终可得到还原彻底的金属铁和熔渣,该工艺产出的产品铁品位一般高于焙烧还原-磁选工艺。Valeev 等^[16]通过钙化反应使硅全部转入钙铝硅化合物中,钙化转型渣再与碳混合后于 1 750 $^{\circ}\text{C}$ 下进行了还原熔炼实验,得到的铁回收率为 98%,后续将集中在碳化渣的湿法冶金上提取氧化铝、硅灰石和钛精矿。该工艺在实现赤泥脱碱的同时,将赤泥中的铁与铝、钛等元素进行了有效分离并回收,但该工艺能耗高、时间长,熔渣容易增加能耗,减少炉衬寿命。该工艺在实现赤泥脱碱的同时,将赤泥中的铁与铝、钛等元素进行了有效分离并回收,但该工艺能耗高、时间长,而且形成熔渣增加能耗、减少炉衬寿命。

2.4 悬浮磁化焙烧-磁选回收铁

悬浮磁化焙烧-磁选工艺是一种处理高铁赤泥的创新性技术,可将赤泥中弱磁性的赤铁矿在磁化焙烧过程中还原成强磁性的磁铁矿,进而磁选铁精矿。悬浮磁化焙烧试验装置主要由三大系统组成,分别是悬浮焙烧炉系统、供气系统和气体流量控制系统。柳晓等^[17]研究表明,在焙烧温度 540 $^{\circ}\text{C}$ 、焙烧时间 15 min 条件下,通入体积分数 30% 的 CO 作为还原剂,流量为 500 mL/min,得到的焙烧产品粒度为 -38 μm 70%;弱磁选磁场强度为 85.6 kA/m,此时获得最终铁精矿铁品位为 56.40%,铁回收率为 88.46%。张淑敏等^[18]改变部分试验条件:CO

浓度 20%、焙烧温度 560 ℃、焙烧时间 10 min,得到的焙烧产品粒度 - 38 μm 80%;弱磁选磁场强度 85 kA/m,采用气基还原焙烧-弱磁选工艺获得的铁精矿铁品位为 57.27%,铁回收率为 90.82%。该方法焙烧温度低、时间短、环保无污染,对赤泥的消纳处理提供了一种新的处理方法。

2.5 湿法冶金回收铁

赤泥中金属元素一般以氧化物形式存在,通常利用无机酸或有机酸对赤泥中的铁进行浸出反应。酸浸条件下,赤泥中大部分铁矿物会以离子形式转到液相中,与赤泥分离开,滤液再经过沉淀可得到铁产品。黄荃荃等^[19]利用草酸和盐酸两段浸出工艺回收赤泥中的铁。一段浸出:盐酸浓度 1 mol/L、液固比 6:1 (mL/g)、反应温度 65 ℃、反应时间 60 min,此条件下,Fe、Al 的浸出率分别为 0.11% 和 11.09%;二段浸出:加入 4.22 g 草酸,反应温度 95 ℃、反应时间 150 min、液固比 14:1 (mL/g),此条件下铁的浸出率提高到 87.76%。此方法虽然浸出率高,但多种金属同时浸出,而且试验流程冗长,酸耗较高。

树脂颗粒比表面积大,粒径较小,具有很高的传质效率,有利于提高交换吸附的效果。Zhang 等^[20]利用 D201 树脂从赤泥酸浸溶液中分离铁和钪,铁和钪的最大吸附能力分别为 147.06 mg/g 和 0.95 mg/g,铁以 FeCl_4^- 的形式吸附在赤泥上,铁的最佳吸附效率超过 96%,使得浸出液中的铁与钪分离成为可能。此方法成本低、处理效率高、操作简单、安全可靠,具有很好的应用前景。

3 从赤泥中回收钪

钪及其化合物性质优异,应用价值很高,因此在新型材料、特种装备等高精尖科技领域得到广泛应用。未来钪的需求量不断增长,但钪生产的可靠供给资源较少,无法保证后期的生产率,将赤泥视为钪的直接来源,一方面可以满足钪生产的原料,另一方面可以消纳赤泥,减少污染。赤泥提钪工艺可分为湿法冶金工艺和火法-湿法冶金联合工艺。

3.1 湿法冶金回收钪

采用湿法工艺回收赤泥中钪的过程中,常伴有其他金属一起溶出,分离难度系数大且工序繁琐,常用的方法有酸浸法、溶剂萃取法、生物浸出法等。

采用溶剂萃取赤泥酸浸液提钪具有操作简单、

处理量大、效果显著等优点,目前应用较为普遍。Li 等^[21]利用磷酸类萃取剂 D2EHPA (P204) 和磷酸三丁酯 (TBP)、氯化钠 (NaCl) 从赤泥酸浸液中选择性萃取钪,在最佳条件溶液 pH 值 1.2、搅拌速度 200 r/min、反应时间 6 min、NaCl 浓度 75 g/L、P204 浓度 0.75 g/L 的条件下,钪和铁的单级萃取率分别为 99.1%、9.4%,分离效果较好。Lei 等^[22]利用盐酸处理赤泥,然后采用溶剂萃取浸出液除铁,再在萃余液中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使钪、钛富集于沉淀。试验探究了盐酸浓度、浸出时间、温度及液液比等因素对钪浸出率的影响,最佳条件下钪的浸出率为 99.97%,钛的浸出率为 5.44%。流程产生的硅渣可用于钢渣回炼生铁、制备白炭黑等,中和沉淀滤液可再次送回使用,此工艺流程有效实现了铁、钪、钛的有效分离,产品得到进一步提纯,工艺流程见图 1。

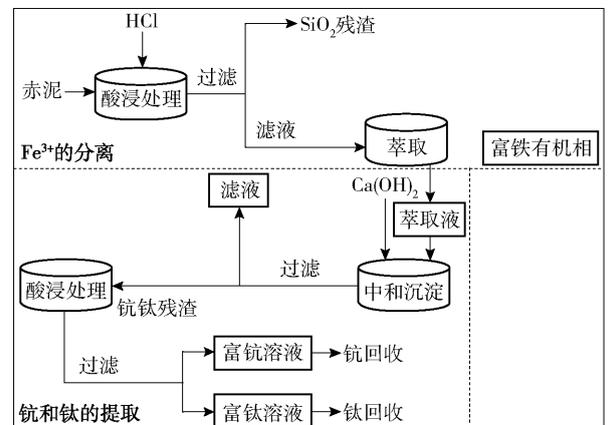


图 1 中和沉淀-酸浸法回收赤泥中的钪

Fig.1 Recovery of scandium from red mud by neutralization precipitation-acid leaching method

生物浸出主要利用微生物或微生物代谢产物等发生氧化还原、吸附、分解等反应,使赤泥中的金属元素浸出。常用的生物浸出吸入剂有细菌、真菌、藻类等,在赤泥的强碱性环境下,真菌存活率极高。Pedram 等^[23]利用从松果皮和葡萄皮中分离的黑曲霉菌株和磷酸预处理火龙果皮制得生物炭,选择性吸附钪,回收率分别为 44%、83%。生物浸出法具有操作简单、绿色环保、反应温和等优点,可改善溶剂萃取操作繁琐、有机溶剂挥发对人体有害、分离效率不高的缺点,但生物浸出工艺在赤泥提钪方面的研究较少,今后还需继续验证。

3.2 火法-湿法联合回收钪

火法-湿法联合工艺利用火法工艺改变赤泥的

物理化学性质,再利用湿法工艺提取赤泥中的钪,避免了单纯采用湿法工艺酸耗大、选择性差、浸出液中钪含量低的问题。根据赤泥性质,采用不同的火法-湿法联合提钪工艺。

氯化钠离析焙烧-磁选-湿法浸出工艺适用于高铁、高铝、高钙类赤泥,焙烧工序将赤泥中赤铁矿转变为磁铁矿,并破坏载钪矿物的晶体结构,为分离铁和钪提供了有利条件。丁威^[24]以云南文山铝业提供的低铁赤泥为原料,利用氯化钠离析焙烧-磁选-湿法浸出工艺进行试验研究,在赤泥:氯化钠:焦炭:硫酸钠质量比100:15:10:10、离析温度1100℃、离析时间60min、磁选磨矿细度-0.045mm 90%、磁场强度0.22T的最佳条件下,获得的铁精矿铁品位为78.54%, Sc_2O_3 含量为0.0015%;尾矿再经盐酸浸出,钪的最大浸出率超过90%。肖军辉等^[25]在离析焙烧温度950℃、离析焙烧时间60min、弱磁选磁场强度 $H=0.12\text{ T}$ 、弱磁选磨矿细度-0.045mm 95%的条件下,得到铁精矿铁品位为73.99%,含钪5.22g/t;尾矿中钪的浸出率为96.78%,浸出渣中钪含量为6.37g/t。氯化钠离析焙烧-磁选-浸出法用于分离低铁赤泥中铁、钪效果明显。

硫酸化焙烧-水浸法目前应用较多,赤泥硫酸化是向赤泥中加入一定量的水和浓硫酸,而后再进行焙烧、水浸,得到含钪浸出液。Anawati等^[26]分别在200℃和400℃下对赤泥进行硫酸化焙烧-水浸处理,结果表明高温浸出45min以上,钪的浸出率高达80%。宁凌峰等^[27]为避免钪浸出液出现凝胶化现象,将浓硫酸放入马弗炉熟化之后再行浸出,钪浸出率达到90%以上。此方法在减少酸耗和水耗的基础上降低了杂质元素的溶出,对下一步溶剂萃取提纯更加友好,是潜在实现可持续价值化联合工艺的第一步,具体工艺流程见图2。

4 赤泥制备建筑材料

4.1 制备水泥

赤泥的化学成分与水泥生料化学成分类似,以赤泥为原料制备水泥或作为添加剂激活水泥,所制得的产品抗压强度等指标均优于普通水泥。

赤泥制备硅酸盐水泥过程中,如果赤泥作为部分原料用量较大,水泥硬化后在干湿或高低温循环的条件下,容易出现“泛碱”现象,严重时会导致局

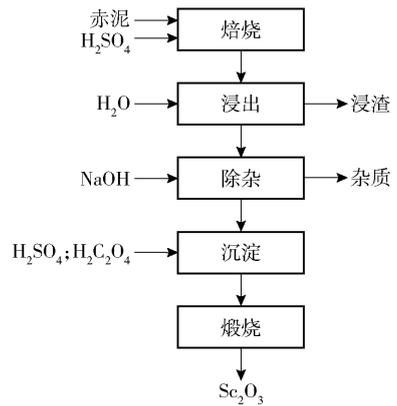


图2 硫酸化焙烧-水浸法回收赤泥中的钪
Fig.2 Recovery of scandium from red mud by sulfuric acid roasting-water leaching method

部膨胀、变形。为了提高赤泥在水泥生产中的用量,一个重要前提是要对赤泥进行脱碱预处理,以满足生产水泥的要求。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(H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、有机酸)、酸性气体中和法(CO_2 、 SO_2)、水热法、火法冶金、微生物脱碱法等。王明理等^[28]采样广西壮族自治区拜耳法氧化铝厂赤泥,确定活性白土废酸中和赤泥中氧化钠的最佳条件为温度55℃、时间2h、固液比150g/L、搅拌速度260r/min、单位赤泥活性白土废酸加入量为0.0022mol/g,中和后赤泥渣中氧化钠去除率90%以上,碱性大幅降低,浸出液基本中性,可返回到氧化铝厂使用。目前该工艺已投入使用,效果良好,每年可处理赤泥约53.6万t,处理之后的低钠赤泥可用作制备硅酸盐水泥。利用工业废气、废渣、废液进行脱碱,降低脱碱的经济成本,实现“以废制废”的不断增值,具有很大的应用前景和意义。

赤泥中的碱可作为碱性激发剂引入到碱矿渣水泥中,部分取代矿渣,形成赤泥-碱矿渣水泥体系,该体系相互促进、相互补充,在一定程度上也增加了碱矿渣水泥的强度。Garanayak^[29]发现普通硅酸盐水泥与矿渣和赤泥质量比为1:1时,生产的矿渣水泥水化强度高于硅酸盐水泥,对碱性条件也有更好的适应性。矿渣水泥碳排放量较低,绿色环保,未来有望部分取代硅酸盐水泥。

4.2 赤泥制备免烧结陶粒及免烧结砖

利用赤泥生产的免烧结陶粒和免烧结砖,市场价值较高,生产成本低,是赤泥高附加值利用的一个

有效途径。但在氧化铝生产中,较多的锆石和独居石呈现惰性存在于赤泥中,其中富含一定量放射性核素和微量元素,主要包括 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 等。因此,赤泥具有很强的放射性,不能直接用于大规模生产建筑材料,导致赤泥堆积管理和综合利用困难。王冠^[30]利用赤泥、脱硫石膏、铝灰、电石渣等4种工业固废制备硫铝酸盐水泥,再将赤泥与固废基硫铝酸盐水泥结合制成赤泥基绿色免烧结陶粒,该陶粒成球率为90%左右,粒径主要分布范围为5~20 mm,堆积密度为900~1 000 kg/m³,符合《轻集料及其试验方法》GB/T 17431.1—2010的要求。其表观密度较普通石子的低,1 h吸水率约为11.46%,略高于GB 17431.1—2010中人造轻集料1 h吸水率(小于10%);28 d筒压强度为7.98 MPa,高于人造高强轻粗集料标准。王娜等^[31]以粉煤灰为主要原料,赤泥为助溶剂,膨润土为黏结剂,采用高温烧结工艺制备造孔剂,在赤泥添加量15%、膨润土添加量5%、烧结温度1 290 ℃、烧结时间20 min的条件下可制备出吸水率3.2%、筒压强度21.1 MPa的高强陶粒。

此外,当赤泥基绿色免烧结陶粒掺量30%、石膏掺量5%、用水量12%、压砖机荷载14 MPa时,制备的干压路面砖28 d抗压强度为47.63 MPa,满足国家强度标准、国家抗冻性能指标要求,其固态基硫铝酸盐水泥水化、固化、屏蔽作用及放射性也符合国家标准限值。利用赤泥基绿色免烧结陶粒与石膏制备干压路面砖可实现赤泥大规模资源化利用,具有成本低、性能高、经济应用潜力大等优势。

5 结论及展望

目前国内外学者对赤泥资源化利用开展了大量研究,但现有技术或多或少存在一些瓶颈问题。赤泥中有价元素的提取技术主要有火法工艺和湿法工艺,火法工艺发展较早,技术成熟,目前提取效果较好且可以实现有价元素的分步回收,缺点是铁精矿品位较低,成本高;湿法工艺技术简易,成本能耗低,但存在酸耗量大且多种元素同时浸出分离困难、利用率低、废液无害化处理困难等缺点。针对高铁赤泥,火法-湿法冶金联合工艺提钽可以抑制赤泥中铁与其他杂质的溶出,提高钽的浸出率还可有效降低酸耗,缺点是工艺流程复杂、成本高及能耗较高。赤泥中的钠碱在制作水泥等建筑材料时会引起“泛霜”等

现象,另外,赤泥的放射性造成环境污染,引起生物体慢性损伤,这些原因抑制了赤泥在制备建筑材料领域的应用。因此,开发经济廉价、低碳排放量的绿色环保可持续赤泥大规模利用技术,在未来很长一段时间内仍然是国内外氧化铝工业面临的问题。建议可以从以下几个方面开展研究,寻找突破口。

1) 充分分析某一赤泥的性质,制订完整详细的赤泥资源化利用方案,优化赤泥预处理流程,可以将赤泥预处理成超细粉,使反应更充分,提高溶出率。

2) 继续探究绿色、环保、低成本的联合工艺解决赤泥资源综合利用问题。为解决赤泥及赤泥提取有价元素后的二次尾渣投入建筑领域出现的钠碱“泛霜”问题,可以先采用还原焙烧-磁选对金属铁进行回收,再采用火法-湿法联合工艺对金属钽进行回收,然后使用浸出、萃取、碳化等方法实现其他金属的回收,在浸出钽及其他金属过程中,产生的废酸可用于赤泥脱碱,产生的废液可返回到氧化铝厂,也可进行循环脱碱,脱碱赤泥可以用作制备水泥、砖、地聚合物等建筑材料或土壤改良剂等。

3) 优化氧化铝生产工艺流程,降低赤泥自身的碱性及放射性。在赤泥大规模应用中,建筑材料领域还应添加重晶石等元素,优化材料结构及利用防辐射涂料等屏蔽其放射性。

4) 开展工业废渣废液与赤泥资源协同开发利用工艺研究,实现赤泥利用“以废治废”、零排放、效益最大化目标,大力推广赤泥综合利用产品,促进氧化铝行业的可持续发展。

[参考文献]

- [1] 经文波,彭洁丽,卢朝贵.赤泥冶金固废资源提铁研究[C]//第十三届中国钢铁年会论文集——9.能源、环保与资源利用.2022:236-240.
JING Wenbo, PENG Jieli, LU Chaogui. Iron extraction from solid waste resources of red mud metallurgy[C]//The 13th China Iron and Steel Annual Conference Proceedings-9. Energy, Environmental Protection and Resource Utilization, 2022: 236-240.
- [2] 李彬,王枝平,曲凡,等.赤泥中有价金属的回收现状与展望[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2019,44(2):1-10.
LI Bin, WANG Zhiping, QU Fan, et al. Present situation and prospect of valuable metals from red mud[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2019, 44(2): 1-10.
- [3] 路梦雨,王智勇,戴惠新,等.从赤泥中回收钽研究进展[J].矿产综合利用,2021(5):9-16.

- LU Mengyu, WANG Zhiyong, DAI Huixin, et al. Research progress of recovering scandium from red mud[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(5): 9-16.
- [4] C R Borra, Y Pontikes, K Binnemans, et al. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)[J]. Minerals Engineering, 2015, 76: 20-27.
- [5] 李红涛. 洛阳市洛华粉体工程特种耐火材料有限公司: 赤泥治理如何才能“吃干榨净”[J]. 中国高新科技, 2021(20): 24-27.
- LI Hongtao. Luoyang City Luohua Powder Engineering Special Refractory Co., Ltd.: red mud treatment how to ‘eat clean’[J]. China High and New Technology, 2021(20): 24-27.
- [6] 金会心, 王尚杰夫, 肖媛丹, 等. 赤泥与粉煤灰资源特性及其协同利用现状研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2022, 39(2): 18-26.
- JIN Huixin, WANG-SHANG Jiefu, XIAO Yuandan, et al. Study on the characteristics and collaborative utilization of red mud and fly ash resources[J]. Journal of Guizhou University (Natural Science), 2022, 39(2): 18-26.
- [7] International Aluminium Institute. Opportunities for use of bauxite residue in supplementary cementitious materials[Z/OL]. https://www.world-aluminium.org/media/filer_public/2020/03/16/opportunities_for_use_of_bauxite_residue_in_supplementary_cementitious_materials_2020.pdf.
- [8] ZHANG Na, LI Hongxu, LIU Xiaoming. Recovery of scandium from bauxite residue-red mud; a review[J]. Rare Metals, 2016, 35(12): 887-900.
- [9] LIU Wanchao, CHEN Xiangqing, LI Wangxing, et al. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 84: 606-610.
- [10] 李海兰, 张杰, 吴林, 等. 赤泥中的稀土资源: 分布、赋存和提取[J]. 矿物学报, 2021, 41(Z1): 578-592.
- LI Hailan, ZHANG Jie, WU Lin, et al. REE resources in red mud: distribution, occurrence and extraction[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2021, 41(Z1): 578-592.
- [11] 刘培坤, 姜兰越, 杨兴华, 等. 全重选法赤泥选铁富集性能试验研究[J]. 轻金属, 2017(6): 22-27.
- LIU Peikun, JIANG Lanyue, YANG Xinghua, et al. Separation performance study of recovering iron from red mud by gravity separation method[J]. Light Metals, 2017(6): 22-27.
- [12] 王健月, 崔卫华, 张以河, 等. 拜耳法赤泥中铁的强磁选预富集-深度还原-弱磁选试验[J]. 金属矿山, 2016(1): 60-64.
- WANG Jianyue, CUI Weihua, ZHANG Yihe, et al. Iron recovering from Bayer process red mud with high intensity magnetic pre-concentration-deep reduction-low intensity magnetic separation method[J]. Metal Mine, 2016(1): 60-64.
- [13] 范艳青, 朱坤娥, 蒋训雄. 赤泥中铁资源的回收利用研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(9): 72-76, 102.
- FAN Yanqing, ZHU Kune, JIANG Xunxiong. Study on comprehensive utilization of iron from red mud[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(9): 72-76, 102.
- [14] 徐文珍, 李灿华, 汪凯举, 等. 分段还原-磁选法回收赤泥中的铁[J]. 有色金属工程, 2022, 12(1): 57-63.
- XU Wenzhen, LI Canhua, WANG Kaiju, et al. Iron recovery from red mud by multiple-reduction magnetic separation method[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(1): 57-63.
- [15] 张萍, 徐其言, 王建军, 等. 富氢条件下铁矿粉流态化还原效果及粘结行为研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(1): 103-107.
- ZHANG Ping, XU Qiyang, WANG Jianjun, et al. Fluidized-bed reduction effect of iron ore powder with hydrogen-enriched gas and corresponding bonding behavior[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(1): 103-107.
- [16] D Valeev, D Zinovveev, A Kondratiev, et al. Reductive smelting of neutralized red mud for Iron recovery and produced pig Iron for heat-resistant castings[J]. Metals, 2020, 10(1): 32.
- [17] 柳晓, 高鹏, 吕扬, 等. 高铁赤泥悬浮磁化焙烧-弱磁选提铁工艺[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2021, 42(3): 414-421.
- LIU Xiao, GAO Peng, LYU Yang, et al. Recovery process of iron from high-iron red mud through suspension magnetization roasting-low intensity magnetic separation technology[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2021, 42(3): 414-421.
- [18] 张淑敏, 袁帅, 韩跃新, 等. 气基还原焙烧-弱磁选回收赤泥中铁矿物试验[J]. 金属矿山, 2018(6): 179-182.
- ZHANG Shumin, YUAN Shuai, HAN Yuexin, et al. Recovery of iron minerals from red mud by gas reduction roasting and low intensity magnetic separation[J]. Metal Mine, 2018(6): 179-182.
- [19] 黄荃莅. 从拜耳法赤泥中回收铁和铝的工艺研究[D]. 广西: 广西大学, 2021.
- HUANG Quanli. Recovery of iron and aluminum from bayer red mud[D]. Guangxi: Guangxi University, 2021.
- [20] Xuekai Zhang, Kanggen Zhou, Yehui WU, et al. Separation and recovery of iron and scandium from acid leaching solution of red mud using D201 resin[J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(12): 1322-1329.
- [21] LI Wang, LIU Yue, ZHU Xiaobo. Enhanced extraction of scandium and inhibiting of iron from acid leaching solution of red mud by D2EHPA and sodium chloride[J]. Journal of Central South University, 2021, 28(10): 3029-3039.
- [22] Qingyuan Lei, Dewen He, Kanggen Zhou, et al. Separation and recovery of scandium and titanium from red mud leaching liquor through a neutralization precipitation-acid leaching approach[J]. Journal of Rare Earths, 2021, 39(9): 1126-1132.
- [23] Hossein Pedram, Seyed Mohammad Raouf Hosseini, BAHRAMI Ata. Utilization of *A. niger* strains isolated from pistachio husk and grape skin in the bioleaching of valuable elements from red

- mud[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 198: 105495.
- [24] 丁威. 低铁含钪赤泥离析焙烧强化铁、钪分离提取新工艺及机理研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
- DING Wei. Study on new process and mechanism of enhancing separation and extraction of iron and scandium by segregation roasting from low iron Sc-bearing red mud [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021.
- [25] 肖军辉, 梁冠杰, 黄雯孝, 等. 含钪赤泥氯化钠离析焙烧-弱磁选-盐酸浸出分离铁、钪试验研究[J]. *工程科学与技术*, 2019, 51(4): 199-209.
- XIAO Junhui, LIANG Guanjie, HUANG Wenxiao, et al. Research on separating iron and scandium of scandium-contained red mud using sodium chloride segregation roasting-low intensity magnetic separation-hydrochloric acid leaching [J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2019, 51(4): 199-209.
- [26] J Anawati, G Azimi. Recovery of scandium from Canadian bauxite residue utilizing acid baking followed by water leaching[J]. *Waste Management*, 2019, 95: 549-559.
- [27] 宁凌峰, 何德文, 陈伟, 等. 赤泥中硫酸选择性浸出铁、钪及动力学研究[J]. *矿冶工程*, 2019, 39(3): 81-84, 88.
- NING Lingfeng, HE Dewen, CHEN Wei, et al. Sulfuric acid leaching and kinetics study for separation of iron and scandium from red mud[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*. 2019, 39(3): 81-84, 88.
- [28] 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.
- WANG Mingli, PI Jianqing, ZHAO Zhiqiang, et al. Study and application of dealkalization of red mud with activated clay waste acid[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(5): 46-51.
- [29] L Garanayak. Strength effect of alkali activated red mud slag cement in ambient condition [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 44(1): 1437-1443.
- [30] 王冠. 赤泥基绿色免烧结陶粒的制备试验及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2021.
- WANG Guan. Preparation of green red mud based sintering-free ceramics and its performance research [D]. Jinan: Shandong University, 2021.
- [31] 王娜, 王沛祎, 李永超, 等. 粉煤灰高强陶粒制备研究[J]. *水泥*, 2022(11): 50-53.
- WANG Na, WANG Peiyi, LI Yongchao, et al. Study on preparation of high strength ceramics with fly ash[J]. *Cement*, 2022(11): 50-53.

Research progress of red mud in iron and scandium recovery and building materials

ZHAO Zi¹, ZHAO Aichun¹, YE Xin¹, LIU Chenjia¹, LI Xu¹, ZENG Miao², KANG Li¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Liaoning Province Liaoyang Ecology & Environment Monitoring Center, Liaoyang 111018, China)

Abstract: Red mud is rich in iron resources and contains a certain amount of rare metals. If it is stored and disposed, it will not only cause great harm to the environment, but also waste metal resources. Based on the analysis of the output and composition of red mud, this paper focuses on the new technology of iron and scandium recovery from red mud and the research progress in the preparation of building materials. The metal extraction effect of red mud treatment process is better and the valuable elements can be recovered step by step. The disadvantage is that the iron concentrate grade is low and the cost is high. The wet process technology is simple and has low cost and energy consumption, but it has the disadvantages of large acid consumption, simultaneous leaching of multiple elements, and difficult harmless treatment of waste liquid. The distribution and separation of iron and scandium in red mud can be realized by the combined process of pyrometallurgy and hydrometallurgy. The disadvantages are complex process flow, high cost and high energy consumption. Because red mud contains a large amount of sodium alkali, there will be ‘frosting’ and other phenomena in the production of cement and other building materials, which inhibits its application in the field of building materials. Therefore, the low-cost, green and large-scale utilization of red mud is still a difficult problem for the future aluminum industry. The author believes that the following aspects can be studied and studied: pretreatment of red mud into ultrafine powder to improve the dissolution rate; study the closed-loop process in the metal recovery process to minimize the generation of waste liquid; the process of removing alkali and reducing radioactivity of red mud was studied, and it was coordinated with other industrial waste residue and waste liquid to realize the treatment of waste by waste.

Key words: red mud; iron recovery; Sc recovery; building materials; green metallurgy; dealkalization of red mud; treating waste with waste