

# 广西高铁赤泥高值化综合利用途径

吴小华, 李雯霏

(桂林理工大学南宁分校, 广西 南宁 532100)

[摘要] 广西是氧化铝的主要生产基地,年产生赤泥约1 500万t,所产赤泥含铁高,且富含“三稀”金属,具有较大资源回收价值。实现赤泥高值化综合利用的4个目标是碱的无害化处理,铁、铝有效分离,富集“三稀”元素,低成本处理。本文综合分析目前赤泥综合利用技术现状,并考虑广西丰富的农林资源,提出采用生物质气还原焙烧高铁赤泥-溶出并磁选的工艺路线。热解气炭联产技术可以将广西丰富的农林废弃物转变为高质量的可燃气体,气化的副产品是生物质炭,可以作为还原剂用于碱还原焙烧工艺,大幅降低了辅料成本。配入碳酸钠的赤泥经过还原焙烧后再湿磨溶出,溶出液主要成分为铝酸钠,回收氢氧化铝和碳酸钠,溶出渣经磁选铁矿后,剩余部分为“三稀”金属富集渣,可以回收钽、铈、稀土等。本文提出的工艺路线达到了铁、铝有效分离及“三稀”元素的富集,而且能够低成本处理,且加入的碱能够循环使用,为广西赤泥的低成本高效利用及“三稀”金属回收提供了一个新路径。

[关键词] 高铁赤泥; 农林废弃物; 碱还原焙烧; 生物质热解; 高值化综合利用; 稀有金属回收; 低成本利用

[中图分类号] TF821; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)02-0104-12  
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.02.014

赤泥是氧化铝生产过程中用氢氧化钠将铝土矿中的铝溶出后剩下的固体废物,粒度极细、比表面积大,由于附着的溶出剂(氢氧化钠)不易洗去,呈强碱性。生产1 t氧化铝产生0.8~1.5 t赤泥<sup>[1]</sup>。

赤泥对环境造成污染主要是源于其高碱性和高盐性。高碱性表现在其pH值大于9.7,有的甚至达到了12.8;高盐性表现在其电导率值为1.4~28.4 mS·cm<sup>-1</sup>。赤泥的高碱性和高盐性特征使得赤泥堆场土壤的微生物活性较低,造成植物无法生长<sup>[2]</sup>。

赤泥未列入《国家危险废物名录》(2021版)中,属于一般工业固体废物。依照国家标准《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)及《危险废物鉴别标准-腐蚀性鉴别》(GB5085.1-

2007),对赤泥进行浸出毒性及腐蚀性试验,对赤泥浸出液中铜、锌、镉、铬、铅、汞、砷、铍、镍、钡、银、硒、氟化物等成分进行检测,结果均未超出这2个国标的限定值。因此,赤泥没有毒性及腐蚀性的危险特性,属于一般工业固体废物的II类固体废物,在氧化铝建设项目的环境影响报告中,环评部门对赤泥的定性也是如此。

赤泥属于大宗固体废弃物,排放量巨大。随着我国氧化铝产能的日益增加,每年赤泥的产出量达到了1亿t以上。根据工业和信息化部公开数据,截至2019年7月,我国赤泥不完全统计的累积堆存量高于11亿t,占用超过12万亩<sup>①</sup>的土地面积。目前氧化铝企业都采用赤泥干法堆存的处置方法,即将赤泥浆液用压滤机脱水至含水25%~30%后再进行堆存。相比以前的湿法堆存方式,安全性得以大幅提高。但赤泥的干法堆存处理,仍存在占用大量土地资源的问题,不但需要付出高昂的管理成本,还要承担环境污染的风险,同时也存在安全隐患。

[收稿日期] 2022-10-267

[第一作者] 吴小华(1972—),女,广西宾阳人,工学学士,工程师,从事化学、环境方面的教学及研究工作。

[通信作者] 李雯霏(1984—),女,广西桂林人,硕士,讲师,从事化学教学及天然产物化学研究工作。

[引用格式] 吴小华,李雯霏. 广西高铁赤泥高值化综合利用途径[J]. 中国有色冶金,2023,52(2):104-115.

① 1亩≈666.67 m<sup>2</sup>。

由于赤泥的各种组分相互嵌布且粒度极细,物理方法难以分离,且具有强碱性特征,主要成分铁铝等含量低于工业品位,使得其大规模经济化综合利用难度极大,目前综合利用率仅为4%左右,这个指标远远低于其他大宗固废。

广西有5大氧化铝企业,年产赤泥约1500万t,所产赤泥含铁高,且富含“三稀”金属,具有较大资源回收价值。本文基于目前赤泥综合利用现状及研究进展,结合广西丰富的农林资源,给出了采用生物质气还原焙烧高铁赤泥-溶出磨并磁选的工艺路线,以期能够为广西的高铁赤泥的低成本资源化处理提供参考。

## 1 广西高铁赤泥的资源属性

赤泥的成分因铝土矿和工艺差异而不同。根据矿产资源调查,广西铝土矿中铝的物相主要为一水硬铝石,具有铁含量高、铝硅比高、铝含量中等、硫含量低等特点<sup>[3]</sup>。广西铝土矿中除了主要的铝资源之外,还伴(共)生有多达十几种的有价元素。如平果的铝土矿铁含量达到了中型矿床规模,镓、钛、钽、稀土、钼等金属含量均达到了大型矿床规模<sup>[4]</sup>。

铝土矿经拜耳法溶出后,多种有价元素富集到赤泥中,代表性成分主要包含两类氧化物,即普通金属氧化物及“三稀(即稀有、稀散、稀土元素)”金属

氧化物。普通金属氧化物有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO}$ ，“三稀”金属氧化物有 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 等。

### 1.1 普通元素价值

桂西地区主要氧化铝企业有中国铝业广西分公司、广西华银铝业公司、广西信发铝电有限公司、靖西天桂铝业有限公司、广西田东锦鑫化工有限公司等五大氧化铝企业,合计氧化铝产能达1000万t,年产出赤泥约1500万t。

广西铝土矿中的铁含量高,溶出时铁不参与反应,进入赤泥,因此赤泥的铁含量较高,属于高铁赤泥,赤泥中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 平均含量达到32%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为15%~18%, $\text{TiO}_2$ 含量为5%~6%。

根据公开文献[5-9],国内外研究结果给出的利用赤泥综合回收铁、铝、钛的金属回收率为Fe 85%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  69%、 $\text{TiO}_2$  62%,据此可估算,年处理1500万t高铁赤泥能回收铁285.6万t、氧化铝170.8万t、氧化钛51.1万t,产值达200多亿元,其中铁的价值比例为54%。

### 1.2 “三稀”元素价值

对桂西地区三家氧化铝企业赤泥库中堆存的赤泥进行采样分析,检测“三稀”元素含量,并与工业边界品位进行对比,结果见表1。数据表明,赤泥中的“三稀”元素相对于铝土矿来说得到了富集,并且达到了工业指标,具有很高的综合回收价值<sup>[10]</sup>。

表1 广西赤泥“三稀”元素含量比对

Table 1 Contents of rare earth and rare metals in red mud of Guangxi

元素	工业指标		赤泥中含量		对比结果
	指标名称	数值	成分	含量	
锆	风化壳矿床中锆的边界品位 $\text{ZrO}_2$	0.3%	$\text{ZrO}_2$	0.323%	大于锆的边界品位
铌	风化壳型矿床中铌的最小工业品位 (Ta,Nb) $_2\text{O}_5$	0.016%~0.020%	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0.0442%	超出铌的最小工业品位的2倍
钽	地壳克拉克值 Ta	0.00023%	Ta	0.0012%~0.0028%	是地壳克拉克值的数倍
钪	国外工业回收指标 Sc	0.0020%~0.0050%	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	0.0107%	超过国外工业回收指标
镓	铝土矿伴生矿工业指标 Ga	0.002%~0.01%	Ga	0.0062%	超过3倍的伴生矿最低工业指标
轻稀土	风化壳型稀土矿最低工业品位 REO	0.10%	REO	0.1024%	达到工业品位
重稀土	风化壳型稀土矿的边界品位 REO	0.05%	REO	0.04998%	达到边界品位

根据公开报道<sup>[5-9]</sup>,各种赤泥综合利用回收稀有元素工艺得到的回收率指标为 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  60%、

$\text{RE}_2\text{O}_3$  44%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  45%、 $\text{ZrO}_2$  40%、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  40%、Ga 36%,据此估算,年处理1500万t高铁赤泥,可

回收“三稀”金属的量为氧化钪 963 t、轻稀土氧化物 6 758 t、重稀土氧化物 3 299 t、氧化锆 19 380 t、氧化铈 2 983 t、氧化钽 146 t、镓 335 t。年产值可达 100 亿元,其中氧化钪的产值为“三稀”元素产值的 65%,是重点回收对象。

### 1.3 赤泥的资源潜力

年产 1 000 万 t 氧化铝的产值为 300 亿元,如果将排出的赤泥综合回收,其产品产值也有 300 亿元,氧化铝产品与处理赤泥的产品价值比为 1:1。由此可以看出,高铁赤泥的价值非常可观,综合回收赤泥创造的产值相当于再造一个氧化铝厂,即高铁赤泥是具有很高附加值的二次资源。

值得一提的是赤泥中的钪,因其性能优异,钪也被称为未来金属,在航天、航空、舰船、高铁、新能源等重要领域发挥重要作用。例如,在铝合金中仅添加 0.2%~0.4% 的钪,即可大幅提升铝合金的性能。在氢燃料电池领域,用氧化钪稳定的氧化锆(SSZ)取代传统的以氧化钇稳定的氧化锆(YSZ),可使固体氧化物燃料电池(SOFC)的功率密度增加一倍<sup>[11]</sup>。

## 2 赤泥综合利用技术研究现状

对于赤泥的利用,国内外的研究机构进行了大量的研究。主要的研究方向有两大类:一是直接将赤泥整体作为原料利用,主要用于建材、土壤修复、环境治理领域,具体为制作水泥、建筑用砖、微晶玻璃、陶粒、路基材料、土壤改良剂、回填、废水废气的净化剂等;二是提取赤泥中的有价元素,进行综合回收,主要工艺路线有提取铁、提取铝以及综合回收铁铝钪等。显然,将赤泥中的有价金属回收的利用方式更能体现广西高铁赤泥的资源属性。

### 2.1 提取铁技术

#### 2.1.1 直接磁选法

赤泥中的含铁物质物相主要为赤褐铁矿,磁性较弱,粒度 0.417~0.175 mm 占比 50%,采用常规磁选方法难以有效回收微细粒矿物。针对高铁赤泥成分的特点,宜采用高梯度永磁磁选技术进行选铁。邓琦等<sup>[12]</sup>通过连续小规模试验,选出的铁精矿含铁为 48.49%,产率为 24.96%,铁回收率达到 58.12%。管建红<sup>[13]</sup>采用立环脉动高梯度磁选机处理平果铝业公司拜耳法赤泥,半工业试验的试验结果为铁精矿含铁 54.70%,铁精矿产率为 12.28%,

铁回收率为 35.36%。房永广等<sup>[14]</sup>采用周期式脉动高梯度磁选机对高铁赤泥进行可选性研究,在不磨矿时得到铁精矿的品位为 47.29%,回收率为 20.09%;若磨矿后铁精矿含量提高到 51.32%,回收率也提高到 22.56%。徐淑安等<sup>[15]</sup>采用选择性疏水絮凝-磁种磁化的技术处理拜耳法赤泥,获得的矿浆通过高梯度强磁选机一粗一精磁选流程试验,铁的回收率为 39.77%,铁精矿的品位为 45.13%。

#### 2.1.2 磁化焙烧法

磁化焙烧是利用还原剂将赤泥中弱磁性的含铁物质(赤铁矿、针铁矿)还原为强磁性的铁矿物(如磁铁矿、磁赤铁矿),以便于通过磁选的方法高效回收赤泥中的铁。

柳晓等<sup>[16]</sup>以 CO 为还原剂,采用悬浮磁化焙烧技术处理高铁赤泥,在温度 540 ℃、CO 体积分数 30% 的条件下焙烧 15 min,弱磁选后得到铁精矿品位为 TFe 56.40%,铁回收率为 88.46%。刘明霞等<sup>[17]</sup>用“磁化焙烧-弱磁选”工艺处理经过强磁抛尾的赤泥,在温度 650 ℃、总气体流量 500 mL/min、CO 体积分数 30% 的条件下焙烧时间 50 min,获得 TFe 品位为 60.35% 的铁精矿,铁回收率为 76.31%。邵国强等<sup>[18]</sup>模拟发生炉煤气的气氛,利用实验室流化床装置,对经过强磁预处理的赤泥进行流态化还原焙烧试验,试验条件为温度 500~550 ℃、焙烧时间 10 min,分别对底流及粗精矿进行磁化焙烧,得到精矿铁品位分别为 62.04% 和 63.88%,铁的回收率分别为 68.35% 和 85.47%。王丽明等<sup>[19]</sup>将焦炭与赤泥按 1:10 的质量比混均后入炉焙烧,在 800 ℃ 温度下磁化焙烧 5 min,将得到的焙烧产品磨细并进行弱磁选,得到的铁精矿 TFe 品位为 55.40%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 11.65%,铁回收率为 81.44%。薛群虎等<sup>[20]</sup>采用粉煤为还原剂,对高铁赤泥进行磁化焙烧试验,在温度 800 ℃、粉煤用量 4 倍理论量的条件下焙烧 30 min,得到铁精矿品位为 54.51%,铁回收率为 55.01%。

由于赤泥中的铁和铝共生嵌布,互相裹挟,单体解离困难,即使经过磁化焙烧后,磁选出的铁精矿中杂质铝含量依然超标,铁的品位仍然较低,难以通过传统物理选矿的方法继续提高铁精矿品位及回收率。

#### 2.1.3 直接还原法

直接还原是指在低于铁的熔化温度条件下,将

铁氧化物还原成金属铁的过程,还原焙烧得到的金属化球团通过磨矿-磁选可以得到直接还原铁(DRI)产品,俗称海绵铁。

李家林<sup>[21]</sup>以煤粉为还原剂,粉煤添加量为赤泥的30%,在1 000℃下还原120 min,产出TFe品位为88.60%的铁粉,回收率为78.77%。李佩鸿<sup>[22]</sup>采用赤泥煤基直接还原-磁选工艺,在配煤比17%、温度1 000℃条件下,还原焙烧产物经二段磁选得到铁含量84.17%的海绵铁,铁回收率为86.96%。黄柱成等<sup>[23]</sup>在煤基直接还原赤泥时,通过添加少量CaF<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>来促进赤泥还原效果,结果表明配入3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和3% CaF<sub>2</sub>,在温度1 150℃下还原焙烧3 h,可得到金属化率92.79%的指标,磁选得到的海绵铁品位89.57%,铁回收率为91.15%。彭程等<sup>[24]</sup>在宝钢转底炉工业试验线上进行直接还原赤泥的工业试验,赤泥与焦粉、石灰混匀压球,焦粉、石灰的配比分别为11%和5%,在1 250~1 300℃下还原30 min,直接还原铁的金属化率为69.2%,铁品位为72.8%,铁回收率达到85.2%。

#### 2.1.4 熔炼法

熔炼是指在熔融状态下还原金属氧化物的过程,主要是以固-液或液-液反应方式进行。熔炼可以得到更高的回收率,使铁更高效地从赤泥中分离。熔炼法一般用于高铁赤泥,当赤泥的铁含量足够高时,才具有经济性。

范艳青等<sup>[25]</sup>对TFe 46.73%的赤泥进行了熔炼试验,在温度1 500℃、焦炭配比20%,氧化钙与氧化铝物质的量比为2.0的条件下,通过熔炼得到炼钢生铁产品,铁回收率达到了99.4%。文献<sup>[5]</sup>采用电弧炉对TFe35%的赤泥进行还原熔炼,熔炼温度为1 500~1 600℃,生产1 t生铁消耗赤泥3 t、石灰石2~3 t、碎焦0.5 t、电力3 600 kW·h。谢营邦<sup>[6]</sup>采用TFe22.17%的赤泥在13 m<sup>3</sup>的富锰渣高炉中进行还原熔炼的扩大试验,在自然碱度的情况下熔炼过程顺利,炉口出料温度为1 413℃,铁回收率达97%,试验焦比为2.65。

综上所述,要获得更高的铁回收率和更好的铁铝分离效果,需要提高温度并增加还原剂用量,相应增加了能耗成本,所以在选择提铁工艺时,应综合考量各种因素,能耗成本因素不可忽视。

## 2.2 提取铝技术

赤泥中氧化铝的回收工艺一般包括碱烧结法、

亚熔盐法、高压水化法、钙化-碳化法等,均属于碱法范畴。

#### 2.2.1 碱烧结法

碱烧结法与传统的氧化铝烧结法生产工艺原理相同,利用配入的碳酸钠与赤泥中的氧化铝反应形成可溶性铝酸钠,从而与其他成分分离,再用碳分法从铝酸钠溶液中得到氢氧化铝,产生的碳酸钠母液可循环使用。

周秋生等<sup>[26]</sup>采用烧结法处理高铁赤泥,配料控制铁酸钠含量10%~12%,氧化钙与氧化铁物质的量比为1.0,在1 000~1 050℃下焙烧30~40 min,熟料氧化铝的溶出率达85%~90%。李军旗等<sup>[27]</sup>研究了添加纯碱和石灰烧结高铁赤泥回收氧化铝的技术条件,结果表明在钙比2.40、碱比1.80、温度1 030℃、时间40 min的条件下,氧化铝的回收率为83.12%。纪利春等<sup>[28]</sup>以电石渣为钙源,配入量为赤泥的2.5倍,在1 250℃条件下进行活化焙烧120 min,氧化铝的浸出率达到了88.1%。

#### 2.2.2 亚熔盐法

亚熔盐是碱金属盐的高浓度水溶液,其性质类似熔盐,不同的是含有少量水分。在NaOH亚熔盐体系下,赤泥中的铝硅物相发生相转变,铝进入液相,从而达到回收氧化铝的目的。

孙旺等<sup>[29]</sup>用NaOH亚熔盐处理拜耳法赤泥,在碱/泥比6、温度230℃条件下溶出2 h,赤泥中氧化铝回收率为79.22%,赤泥的铝硅比降到了0.39。钟莉等<sup>[30]</sup>采用钠系亚熔盐(质量分数50%~70%的NaOH溶液)回收赤泥中的氧化铝,亚熔盐与赤泥的质量比为3:1,在210℃下溶出4 h,氧化铝回收率为88.05%,赤泥铝硅比降到了0.17。

#### 2.2.3 高压水化法

高压水化法始于苏联用于霞石的处理,在压力3~5 MPa、温度280~300℃、NaOH浓度325~500 g/L的条件下,通过添加石灰来破坏铝硅酸钠的结构,将硅转变为不溶性的硅酸钙,铝和钠生成可溶性的铝酸钠进入溶液。匈牙利曾进行高压水化法处理赤泥的半工业试验,在NaOH浓度342 g/L、钙硅比2.0、温度300℃的条件下进行高压溶出,氧化铝回收率为60%,Na<sub>2</sub>O回收率达到95%。

#### 2.2.4 钙化-碳化法

钙化-碳化法处理赤泥的核心步骤是钙化脱碱和碳分解。钙化脱碱是赤泥在NaOH浓度100~

300 g/L 的溶液中与氧化钙反应,使赤泥中的铝硅酸钠转变为水化石榴石,同时产出氢氧化钠,达到脱碱并回收钠的目的。碳化分解是水化石榴石在密闭容器中与  $\text{CO}_2$  反应,分解为硅酸钙、碳酸钙和氢氧化铝,再用稀碱溶出氢氧化铝得到铝酸钠溶液,进而回收氧化铝。

解立群等<sup>[30]</sup>用钙化-碳化法处理拜耳法赤泥,在温度 160 °C、钙硅比 2.5:1 的条件下进行钙化,在温度 120 °C、压力 1.2 MPa  $\text{CO}_2$  的条件下进行碳化,氧化铝的回收率为 35.6%,终渣  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 0.17%。

## 2.3 提取钛技术

### 2.3.1 制备富钛料

朱晓波等<sup>[22]</sup>用盐酸浸出赤泥,控制盐酸浓度及浸出温度,使得铝、铁、钠、钙等浸出进入溶液,钛、硅留在浸出渣中,再用碱活化焙烧浸出渣,将焙烧后的浸出渣采用水浸除硅后得到富钛料,二氧化钛的品位达到 71.8%。李望等<sup>[33]</sup>同样用稀盐酸浸出赤泥中铝、铁、钠、钙等,但未对浸出渣进行除硅,得到的富钛渣  $\text{TiO}_2$  品位为 24%。

### 2.3.2 钛的浸出

朱晓波等<sup>[34]</sup>研究了硝酸、硫酸、盐酸 3 种试剂对赤泥中钛的浸出效果,认为最适合的浸出剂是硫酸。李亮星等<sup>[35]</sup>和朱国海等<sup>[36]</sup>以盐酸浸出后的赤泥并经除铁、铝、钙后的富钛渣为原料,用浓硫酸分解, $\text{TiO}_2$  的浸出率达 95%~97%,但钛液中含铝较高,而且分离困难,钛液脱铝技术还有待研究。李轶轲等<sup>[37]</sup>用硫酸浸出经  $\text{SO}_2$  烟气脱碱再焙烧的赤泥,钛的浸出率为 85%,铝、钠、铁等也进入溶液,但浸出过程有硅胶生成,过滤困难。

### 2.3.3 制备二氧化钛

张江娟<sup>[38]</sup>研究两段酸浸工艺回收赤泥中的钛,先用盐酸除铁、铝、钙,再用浓硫酸熟化分解浸出渣,酸解液水解后得到钛白粉,钛白粉纯度达到 95% 以上,钛的回收率为 91%。

上述回收钛技术在提钛时需要先除去铁、铝、钙等杂质,基本上用盐酸进行预处理,但对后续的盐酸浸出液如何处置均未开展进一步研究。

## 2.4 提取钪技术

### 2.4.1 氧化钪的浸出

赤泥中钪的浸出基本都采用酸法。郝帅等<sup>[39]</sup>采用 2.5 mol/L 盐酸两步浸出赤泥,钪的浸出率超

过 80%;王克勤等<sup>[40]</sup>用 6 mol/L 盐酸浸出赤泥,钪的浸出率大于 85%;刘蕊等<sup>[41]</sup>用 4 mol/L 硫酸浸出赤泥,钪的浸出率为 85.8%;李望等<sup>[42]</sup>对比硫酸、硝酸、盐酸三种浸出剂,认为硫酸比较适合赤泥中钪的浸出,用硫酸浸出钪的浸出率达 84%;罗宇智等<sup>[43]</sup>用 98% 硫酸熟化浸出赤泥,钪的浸出率达 91%,同时赤泥中硅和钙的浸出率都很低,避免了硅胶的生成,利于过滤及溶液的存放。

### 2.4.2 氧化钪的制取

赤泥中钪的提取基本上采取萃取工艺,即赤泥经过酸浸→浸出液萃取→反萃后得到钪的富集物,各种技术不同之处在于萃取体系的选择。池丕华等<sup>[44]</sup>对硫酸浸出液选用 P204 为萃取剂、NaOH 为反萃剂,钪的萃取率为 92.10%,有机相酸洗后用氢氧化钠反萃,后续经提纯、草酸沉淀、灼烧后得到纯度 99% 的氧化钪;徐璐等<sup>[45]</sup>对盐酸浸出液选用 P204 为萃取剂、NaOH 为反萃剂,钪的萃取率为 97.99%,钪的富集倍数达 328 倍;孙道兴<sup>[46]</sup>对盐酸浸出液选用 P507 为萃取剂,NaOH 为反萃剂,钪的萃取率达 90%;徐璐等<sup>[47]</sup>对赤泥熟化酸浸液选用 P204 为萃取剂、NaOH 为反萃剂,预处理工序采用铁粉还原浸出液中的三价铁,钪的萃取率为 99%,反萃率为 98.34%;张江娟等<sup>[48]</sup>对盐酸浸出液选用 P507 为萃取剂、NaOH 为反萃剂,钪的萃取率达到 90% 以上,反萃沉淀经过盐酸重溶、草酸沉淀、煅烧后得到粗氧化钪,与原料赤泥中的钪相比,富集了 2 600 倍。姜平等<sup>[49]</sup>对盐酸浸出液选用添加环烷酸的 P204 为萃取剂、NaOH 为反萃剂,反萃沉淀经过盐酸重溶、草酸沉淀、煅烧后得到含量 50.9% 的粗氧化钪。

钪萃取技术在从钛白废酸制取氧化钪的工业生产中已得到应用。

## 2.5 综合回收工艺

目前能够对赤泥中有价元素进行综合回收,并产出符合市场销售条件产品的完整工艺流程包括炼铁-炉渣酸浸-分离提取和碱还原焙烧-溶出磁选-酸浸-分离提取。

### 2.5.1 炼铁-炉渣浸出-浸出液分离工艺

苏联、南斯拉夫、匈牙利等国家都进行过先赤泥炼铁,再从炉渣中回收铝、钛、钪等金属的试验研究。工艺过程为赤泥造块→熔炼→炉渣浸出→萃取分离,赤泥干燥后与焦炭、石灰石混合造块,赤泥团块

在电炉(或高炉)中还原熔炼,赤泥熔炼过程中,所含的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 等组分转入炉渣,而赤泥中的V、Cr和Nb等大部分被还原进入生铁。熔炼产生的炉渣经粉碎后用硫酸浸出,每吨炉渣消耗900~1250 kg硫酸,炉渣中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 等进入溶液,后续可分别通过沉淀、水解、萃取工序进行回收。酸浸渣与粗磷酸盐混合制成名为“Pelofos”的合成肥料。

谢营邦<sup>[6]</sup>采用“还原熔炼-熔炼炉渣酸解-浸出-沉铝-萃钪-反萃钪-钪提纯”工艺对平果铝赤泥进行了扩大试验,得到的产品有生铁、硫酸铝铵、富钛渣和氧化钪。铁回收率达到97%,产出的生铁质量符合炼钢生铁标准;铝回收率80.97%,产出的硫酸铝铵符合化工行业标准;钪回收率70%,产出的富钛渣 $\text{TiO}_2$ 品位71.83%;钪的回收率64.55%,产出的氧化钪纯度达到3N。浸出渣的主要成分为硫酸钙和二氧化硅,可作为工业石膏利用。

### 2.5.2 碱还原焙烧-溶出磁选-酸浸-分离提取工艺

将赤泥配入碳酸钠、石灰石、还原煤进行碱还原焙烧,赤泥中的氧化铁被还原成金属铁或磁铁矿,碳酸钠与氧化铝生成可溶性的铝酸钠,石灰石与氧化硅生成硅酸钙;烧块磨碎后用水或稀碱溶出,经固液分离后得到铝酸钠溶液;溶出渣再经磁选将铁分离,得到铁精矿;非磁部分富集了钪、钪等有价元素,便于后续提取。

高建阳<sup>[50]</sup>在拜耳法赤泥中按比例配入碳酸钠、还原剂和石灰等物料,使用高温还原焙烧-溶出-磁选的工艺路线,铁回收率达94.42%,氧化铝溶出率为75%,氧化钠回收率为80%。丁冲等<sup>[51]</sup>以广西平果铝的赤泥为原料,在配炭率15%、碱比(N/R)1.5、钙比( $n_{\text{CaO}}/n_{\text{SiO}_2}$ )2.6、焙烧温度800℃的条件下进行试验,铁回收率达到95%以上,铁精矿品位达到62%,铝溶出率达到83%,渣中Sc含量为 $200 \times 10^{-6}$ 。常军<sup>[7]</sup>采用碱性还原焙烧-碱浸-磁选工艺,以广西平果铝赤泥为原料,添加5%氧化钙、15%碳酸钠、15%活性炭,焙烧温度为1150℃,得到的铁精矿品位为83.38%,铁回收率为72.46%,铝溶出率为88.37%。

王一霖<sup>[52]</sup>和肖伟<sup>[53]</sup>以相似的工艺对广西高铁赤泥综合回收进行了研究,在配碳比15%、碱比(N/R)1.0、钙比( $n_{\text{CaO}}/n_{\text{SiO}_2}$ )2.0、温度1100~

1200℃的条件下试验,试验结果表明,赤泥中铁、铝、钠得到了高效回收,回收率均达到90%,磁选精矿含铁70%;除铁、铝后,残留渣仅为赤泥量的1/3,而且富集了主要“三稀”金属元素,如钪、钪、钪、钪等,残留渣中 $\text{TiO}_2$ 富集到11.7%左右,钪富集到 $190 \times 10^{-6}$ ,钪富集到 $520 \sim 540 \times 10^{-6}$ ,钪富集到 $40 \times 10^{-6}$ ,是赤泥中钪元素含量的2倍。

## 3 广西赤泥综合利用工业化现状

上述各项技术均取得了较好的效果,但实现工业化的很少。目前,在赤泥提取有价元素方面实现工业化的只有高梯度磁选技术。广西的氧化铝厂基本都建设了配套规模的赤泥选铁生产线,使用高梯度磁选机将赤泥中的铁以铁精矿的形式选别出来,铁精矿产率为10%~23%,其余的77%~90%的尾矿仍返回赤泥库,赤泥的堆存问题仍然存在;另外,产出铁精矿的铁品位为53%~55%,且含铝超标,达不到炼铁厂的原料要求,只能用于配矿,铁的价值得不到体现。广西某氧化铝厂赤泥的产生量为105万t/a, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 平均含量为43%左右,建设有110万t/a赤泥选铁生产线,铁精矿产量约11万t/a,减排量仅10.5%<sup>[54]</sup>。广西另一氧化铝厂建有赤泥处理规模330万t/a的6条强磁选生产线,年产出铁精矿33万t,铁品位50%~55%,杂质 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为8%~9%,铁品位及杂质铝都不达标,销售给炼铁厂只能用于配矿,售价较低<sup>[55]</sup>。

## 4 广西高铁赤泥综合利用工业化途径分析

目前广西氧化铝企业采用强磁选提铁处理赤泥技术,减排量低,选铁后尾矿的性质也与赤泥基本相同,仍返回赤泥库堆存,并未完全解决赤泥的问题。而且广西高铁赤泥具有稀土金属(特别是钪)的二次资源属性,用它来配料生产水泥、路基材料、建筑用砖、矿山胶结充填材料和混凝土掺合料等价值不高的用途,存在稀有资源浪费问题。

实现赤泥高值化综合利用的关键在于找到一种兼顾节能和技术指标的低成本工艺,能够同时达到以下4个目标:碱的无害化处理,铁、铝有效分离,富集“三稀”元素,低成本处理。

上文中碱还原焙烧工艺可以同时实现碱的无害化、铁铝的有效分离以及“三稀”元素富集的目标。

将高铁赤泥配入碳酸钠、炭质还原剂及适量石灰进行焙烧,在焙烧过程中铁被还原成单质铁及部分磁铁矿,铝转化为可溶性的铝酸钠,钠不再是有害元素,参与到生成铝酸钠的反应中,硅生成不溶的原硅酸钙,钛生成钛酸钙,然后经湿磨溶出、磁选得到铝酸钠溶液、铁精矿、钛及三稀元素富集物。三稀元素富集物经酸浸可将钛及三稀元素浸出,浸出液通过热水解沉淀得到偏钛酸,过滤后溶液分步萃取、反萃得到稀土氢氧化物,从而回收钛和三稀元素。由于焙烧工序脱除了大量的铁和铝,钛和三稀元素得到了富集,从而大幅提高了浸出液中钛和三稀元素的浓度,同时也消除了分离过程中铁、铝杂质的干扰。因此,钛和三稀元素分离提取的难度较直接浸出赤泥低得多。

这个工艺工业化应用的关键是能找到低成本的能源。广西有丰富的农林资源,在农业生产、农产品加工及木材加工过程中产生大量的农林废弃物,这些废弃物属于低能量或不易燃烧的低品位生物质能源,相对于天然气、煤等化石能源来说,相当廉价。利用热解气炭联产技术可以将这些农林废弃物转变为高质量的可燃气体,为焙烧过程供热;气化的副产品是生物质炭,可以作为还原剂用于碱还原焙烧工艺,进一步降低成本。

因此,将生物质热解气炭联产技术与高铁赤泥钠化还原焙烧技术耦合是实现赤泥高值化综合利用的有效途径,具体工艺流程见图 1。

### 5 生物质热解气炭联产技术

生物质能源属于可再生能源,具有低成本及零碳的绿色特征。生物质热解气炭联产是指能量密度较低的固体生物质高聚物在气化介质的作用下,在特定的设备中发生裂解、碳化反应,产生能量密度较高、清洁的可燃气体,成为一种有工业使用价值的燃料。同时,还可以得到生物质炭的副产品。

生物质热解气炭联产的基本过程,简单地说,就是让生物质原料在欠氧状态下不完全燃烧。生物质原料进入气化炉后,首先水分被烘干;然后随着温度升高,生物质原料中的挥发分析出,挥发物在高温下进行裂解(热解)反应;第三步,在气化炉的氧化区,析出挥发物后的炭、热解后的气体与供入的空气或水蒸气等发生不完全燃烧反应,通过一系列的反应,生成了成分为  $CO$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_n H_m$  的混合气体;最

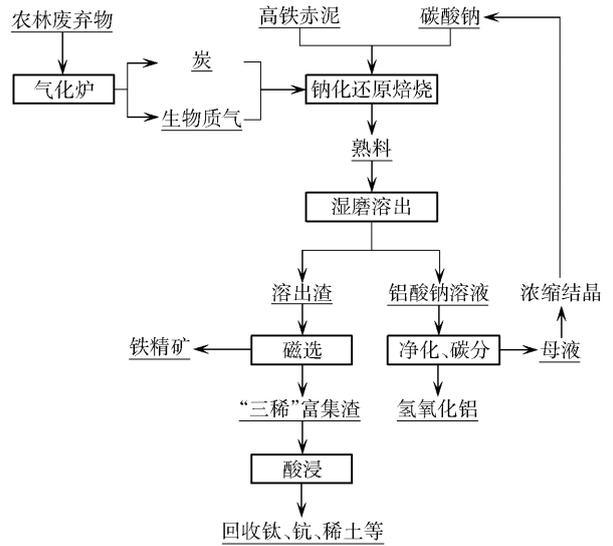


图 1 赤泥与农林废弃物协同处置工艺流程  
Fig. 1 Process flow chart of cooperative disposal of red mud and agricultural and forestry wastes

后,混合气体经过净化工艺,除去焦油和杂质后得到清洁的生物质气,将这些气体收集后通过管道引导到需要的地方,即可用于燃烧或者发电<sup>[56]</sup>。

从宏斌等<sup>[57]</sup>从热解炭气油联产中试得到生物质炭产率为 31.3%,热解气产率为 29.6%,热解气低位热值为 16.3 MJ/m<sup>3</sup>。在热解联产示范工程中<sup>[58]</sup>,得到生物质炭产率为 0.28 t/t,热解气产率为 80 Nm<sup>3</sup>/t。熊建等<sup>[59]</sup>对生物质热解联产产品“炭、气、油”进行分析,热解气的热值为 11 300 ~ 15 000 kJ/m<sup>3</sup>,生物质炭的固定炭含量达到了 76.15%,弹桶发热量为 30 227 kJ/kg。章一蒙等<sup>[60]</sup>在连续运行 5 年的“3MW 杏壳气化发电联产活性炭、热、肥”项目得到,生物质炭的固定碳含量在 85% 以上,气化可燃气的热值在 4.4 ~ 4.9 MJ/m<sup>3</sup>。由以上可知,生物质气化产出的可燃气体能量密度高,能满足赤泥焙烧的工艺要求。同时,其联产的生物质炭固定碳含量都高于 75%,可以满足还原焙烧对还原剂及燃料的要求。

我国从 20 世纪 80 年代初期就开展了生物质热解气化技术的研究,到目前为止,生物质气化集中供气技术、生物质气燃气锅炉采暖技术、生物质气内燃机发电技术已经日趋成熟,并达到工业应用阶段<sup>[61]</sup>。

我国的生物质热解气化技术主要用于供热(窑炉)、发电和制炭。在发电方面,我国是中小型生物

质气化发电应用最多的国家之一,规模从200 kW到20 MW的气化发电装置都有建设,气化发电正朝着规模化方向发展。关于气化燃气工业锅炉(窑炉)的方向,全国各地都已得到广泛应用,例如广东省建立了完整的生物燃气产业链,并在过去几年成功完成数十个生物质热电联产项目。目前主要发展途径为以生物质燃气替代石化燃油、天然气作为锅炉(窑炉)燃料<sup>[62]</sup>。我国现已制订了国家标准《生物质热解炭气油多联产工程技术规范,第一部分:工艺设计》(GB/T40113.1—2021),即生物质热解气化的工业应用已进入规范化发展阶段。

综上所述,生物质热解气化技术已实现工业化,国家发改委2022年5月印发的《“十四五”生物经济发展规划》也将大力推动生物能源与生物环保产业发展,把“生物能源环保产业示范工程”列为生物经济的七大工程之一。因此,生物质气化技术应用于赤泥综合回收工艺,用以提供经济的清洁能源,同时副产炭用作还原剂,在工业技术上不存在障碍。

## 6 结语

广西高铁赤泥除了其大宗固废的性质外,还具有资源属性,是一种重要的稀有、稀散、稀土二次资源,应当采取高值化综合利用的方式处理。广西高铁赤泥与农林废弃物协同处置是实现高铁赤泥高值化综合利用的重要途径,高铁赤泥碱还原焙烧工艺技术指标先进,生物质热解气炭联产技术成熟可靠,解决了赤泥高值化综合利用由于能耗高造成的成本偏高的问题,是保障赤泥综合利用工艺具有经济性的关键。生物质热解气炭联产技术与高铁赤泥碱还原焙烧技术耦合是赤泥治理实现产业化的重要手段,也是大宗固废治理领域实现“双碳”目标最具前景的产业化途径。

### [参考文献]

- [1] 工业和信息化部科学技术部关于印发《赤泥综合利用指导意见》的通知[Z]. 2010.  
Notice of Ministry of Industry and Information Technology & Ministry of Science and Technology on the issuance of 'Guidance on Comprehensive Utilization of Red Mud' [Z]. 2010.
- [2] 薛生国,李玉冰,郭颖. 氧化铝工业赤泥环境影响研究进展[J]. 中国科学院大学学报,2017,34(4): 401-412.  
XUE Shengguo, LI Yubing, GUO Ying. Environmental impact of bauxite residue: a comprehensive review[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2017, 34(4): 401-412.
- [3] 何海洲,杨志强,郑力. 广西铝土矿资源特征及利用现状[J]. 中国矿业,2014(5): 14-17,22.  
HE Haizhou, YANG Zhiqiang, ZHENG Li. Analysis on the utilization status of Guangxi's bauxite resources and its characteristics [J]. China Mining Magazine, 2014(5): 14-17, 22.
- [4] 曾德启. 平果铝土矿伴生组分的综合利用前景[J]. 轻金属, 2000(8): 7-10.  
ZENG Deqi. Comprehensive utilization of associated components of Pingguo bauxite [J]. Light Metals, 2000(8): 7-10.
- [5] 徐进修,罗修连. 赤泥的综合利用和有价金属的综合回收工艺综述(二)[J]. 广西冶金,1995(1): 22-26.  
XU Jinxiu, LUO Xiulian. Comprehensive utilization of red mud and comprehensive recovery process of valuable metals (2) [J]. Guangxi metallurgy, 1995(1): 22-26.
- [6] 谢营邦,詹海鸿,何航军,等. 广西平果铝赤泥资源化利用扩大试验[J]. 有色金属(冶炼部分),2014(9): 30-33.  
XIE Yingbang, ZHAN Haihong, HE Hangjun, et al. Pilot-plant test of resource utilization of red mud in Guangxi Pingguo aluminum [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2014(9): 30-33.
- [7] 常军. 拜耳法赤泥综合回收铝和铁的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学,2018.  
CHANG Jun. Study on comprehensive recovery of aluminum and iron from Bayer red mud [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [8] 鹿中科,高建阳. 高铁赤泥提取有价金属工艺试验[J]. 有色冶金节能,2015,31(03): 17-19,38.  
LU Zhongke, GAO Jianyang. Process test of valuable metals extracting in high iron red mud [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2015, 31(3): 17-19, 38.
- [9] 高建阳,杜善国. 高铁赤泥提取 TiO<sub>2</sub> 试验研究[J]. 有色冶金节能,2017,33(4): 20-23.  
GAO Jianyang, DU Shanguo. Experimental study on extracting TiO<sub>2</sub> from red mud with high iron [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2017, 33(4): 20-23.
- [10] 高攀,张佳莉,张青伟,等. 赤泥中的三稀矿产资源综合评价——以桂西地区为例[J]. 桂林理工大学学报,2016, 36(1): 144-152.  
GAO Pan, ZHANG Jiali, ZHANG Qingwei, et al. Mineral resource synthesis evaluation of rare earth, rare metal and rare-scattered elements from red mud—a case study from western Guangxi [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2016, 36(1): 144-152.
- [11] 中国铝业股份有限公司. 从赤泥炉渣中回收钪的方法: CN201310660501.8[P]. 2014-03-26.  
Aluminum Corporation of China Limited. A method for recovery of scandium from red mud slag: CN201310660501.8 [P]. 2014-03-26.
- [12] 邓琦,张冬梅. 永磁法赤泥选铁的试验研究[J]. 陶瓷学报, 2012,33(3): 365-371.  
DENG Qi, ZHANG Dongmei. Experiment research of extracting

- iron from bayer red mud by magnetic separation equipment[J]. Journal of Ceramics, 2012, 33(3): 365-371.
- [13] 管建红. 采用脉动高梯度磁选机回收赤泥中铁的试验研究[J]. 江西有色金属, 2000, 14(4): 15-18.  
GUAN Jianhong. Study on recovering Fe from red mud with SLoN vertical ring and pulsating high gradient magnetic separator[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2000, 14(4): 15-18.
- [14] 房永广, 崔丽凤, 田树国. 利用高铁赤泥提取铁精粉的可行性试验研究[J]. 现代矿业, 2010, 26(2): 51-53.  
FANG Yongguang, CUI Lifeng, TIAN Shuguo. Feasibility experiment research of extract iron concentrate by use of high ferrous content red mud[J]. Modern Mining, 2010, 26(2): 51-53.
- [15] 徐淑安, 邵延海, 熊述清, 等. 疏水团聚-磁种法回收赤泥中微细粒铁矿试验[J]. 矿产综合利用, 2015(6): 62-66.  
XU Shuan, SHAO Yanhai, XIONG shuqing, et al. Experimental study on magnetic separation of hematite and limonite fines using magnetic seeding with selective hydrophobic flocculation from red mud[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(6): 62-66.
- [16] 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.
- [17] 刘明霞, 胡超杰, 姬志杰, 等. 赤泥磁化焙烧-磁选提铁试验研究[J]. 烧结球团, 2022, 47(2): 74-80.  
LIU Mingxia, HU Chaojie, JI Zhijie, et al. Experimental research on red mud magnetization roasting-magnetic separation iron extraction process[J]. Sintering and Pelletizing, 2022, 47(2): 74-80.
- [18] 邵国强, 谢朝晖, 闫冬, 等. 强磁选和流态化磁化焙烧联合工艺回收赤泥中的铁[J]. 中国粉体技术, 2019, 25(6): 1-6.  
SHAO Guoqiang, XIE Zhaohui, YAN Dong, et al. Iron recovering from red mud by combined process of high intensity magnetic pro-concentration and magnetizing roasting via fluidized bed[J]. China Powder Science and Technology, 2019, 25(6): 1-6.
- [19] 王丽明, 刘涛, 白春霞, 等. 山东某赤泥提铁试验研究[J]. 现代矿业, 2019(11): 8-10.  
WANG Liming, LIU Tao, BAI Chunxia, et al. Experimental study on iron extracting from red mud in shandong[J]. Modern Mining, 2019(11): 8-10.
- [20] 薛群虎, 陈延伟. 拜耳法高铁赤泥回收铁的试验研究[J]. 矿物岩石, 2011, 31(4): 7-12.  
XUE Qunhu, CHEN Yanwei. Experimental study of iron recovering from high iron contained red mud by Bayer process[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2011, 31(4): 7-12.
- [21] 李家林. 某拜耳法赤泥直接还原选铁试验[J]. 现代矿业, 2022, 38(8): 154-156.  
LI Jialin. Experiments of iron selection in a red mud from Bayer process by direct reduction[J]. Modern Mining, 2022, 38(8): 154-156.
- [22] 李佩鸿. 平果铝矿赤泥直接还原炼铁的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1998, (1): 16-18, 9.  
LI Peihong. Study on iron smelting by direct reduction with red mud of Pingguo bauxite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1998(1): 16-18, 9.
- [23] 黄柱成, 蔡凌波, 张元波, 等. 拜耳法高铁赤泥直接还原制备海绵铁的研究[J]. 金属矿山, 2009(3): 173-177.  
HUAN zhucheng, CAI Lingbo, ZHANG Yuanbo, et al. Study on the sponge iron preparation by direct reduction of high iron red mud by Bayer process[J]. Metal Mine, 2009(3): 173-177.
- [24] 彭程, 范建峰. 转底炉处理赤泥工艺技术[J]. 中国冶金, 2019, 29(3): 53-56.  
PENG Cheng, FAN Jianfeng. Technology for red mud treated in rotary hearth furnace process [J]. China Metallurgy, 2019, 29(3): 53-56.
- [25] 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.
- [26] 周秋生, 范旷生, 李小斌, 等. 采用烧结法处理高铁赤泥回收氧化铝[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(1): 92-97.  
ZHOU Qiusheng, FAN Kuangsheng, LI Xiaobin, et al. Alumina recovery from red mud with high iron by sintering process[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2008, 39(1): 92-97.
- [27] 李军旗, 龙琼, 徐本军. 烧结法处理赤泥回收氧化铝的研究[J]. 轻金属, 2009(11): 11-13.  
LI Junqi, LONG Qiong, XU Benjun. Research on alumina recovery from red mud by sintering process [J]. Light Metals, 2009(11): 11-13.
- [28] 纪利春, 相亚军. 电石渣烧结法从赤泥回收氧化铝[J]. 无机盐工业, 2016, 48(2): 68-70.  
JI Lichun, Xiang Yajun. Alumina recovery from red mud by sintering method of carbide slag [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(2): 68-70.
- [29] 孙旺, 郑诗礼, 张亦飞, 等. NaOH 亚熔盐法处理拜耳法赤泥的铝硅行为[J]. 过程工程学报, 2008, 8(6): 1148-1152.  
SUN Wang, ZHENG Shili, ZHANG Yifei, et al. Behavior of Al and Si in Bayer red mud processed by NaOH sub-molten salt [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(6): 1148-1152.
- [30] 钟帅, 张亦飞. 亚熔盐法回收赤泥[C]//中国有色金属学会冶金物理化学学术委员会. 2008年全国湿法冶金学术会议论文集. 科学出版社, 2008: 4.  
ZHONG Li, ZHANG Yifei. Recovery of  $Al_2O_3$  and  $Na_2O$  from red mud by sub-molten salt [C]//Metallurgical Physical Chemis-

- try Academic Committee of China Nonferrous Metals Society. 2008 National Conference on Hydrometallurgy Proceedings. Science Press, 2008: 4.
- [31] 解立群,张延安,吕国志,等. 钙化-碳化法连续化处理一水硬铝石拜耳法赤泥[J]. 有色金属(冶炼部分),2017(4): 16-19.  
XIE Liqun, ZHANG Tingan, LU Guozhi, et al. Treatment of diaspore Bayer red mud with calcification-carbonation continuous process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(4): 16-19.
- [32] 朱晓波,巩文辉,李望. 赤泥活化焙烧-联合浸出制备富钛料及组分溶解行为[J]. 中国有色金属学报,2021,31(8): 2227-2237.  
ZHU Xiaobo, GONG Wenhui, LI Wang. Preparation of titanium-rich materials and dissolution behavior of components from red mud by active roasting and combined leaching[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(8): 2227-2237.
- [33] 李望,朱晓波,管学茂. 赤泥化学选矿制备富钛渣的研究[J]. 稀有金属与硬质合金,2016,44(4): 25-27, 72.  
LI Wang, ZHU Xiaobo, GUAN Xuemao. Study on the preparation of Ti-enriched slag by chemical beneficiation of red mud[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2016, 44(4): 25-27, 72.
- [34] 朱晓波,管学茂,李望. 赤泥酸浸提钛实验研究[J]. 稀有金属与硬质合金,2015,43(2): 11-13, 49.  
ZHU Xiaobo, GUAN Xuemao, LI Wang. Experimental research on titanium recovery from red mud by acid leaching[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2015, 43(2): 11-13, 49.
- [35] 李亮星,黄茜琳. 从赤泥中提取钛的试验研究[J]. 湿法冶金,2011,30(4): 323-325.  
LI Liangxing, HUANG Xilin. Experimental study on extracting of titanium from red mud[J]. Hydrometallurgy of China, 2011, 30(4): 323-325.
- [36] 朱国海,王克勤,王皓,等. 硫酸浸出赤泥渣回收二氧化钛的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2012(7): 23-26, 29.  
ZHU Guohai, WANG Keqin, WANG Hao, et al. Study on recovering titanium dioxide from red mud vitriol leached residue[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2012(7): 23-26, 29.
- [37] 李轶韬,李军旗,肖伟,等. 赤泥酸浸回收钛的实验研究[J]. 云南化工,2009,36(6): 18-20.  
LI Yitao, LI Junqi, XIAO Wei, et al. Experimental investigation on leaching titanium from red mud with acid[J]. Yunnan Chemical Technology, 2009, 36(6): 18-20.
- [38] 张江娟. 从赤泥中回收二氧化钛的初步研究[J]. 中国资源综合利用,2003(1): 28-30.  
ZHANG Jiangjuan. Preliminary study recovery titanium dioxide from red mud of industrial slag[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2003(1): 28-30.
- [39] 郝帅,李诚,席艺慧,等. 拜耳法赤泥中钪的两步盐酸浸出工  
艺[J]. 环境工程,2021,39(1): 136-141, 200.  
HAO Shuai, LI Cheng, XI Yihui, et al. Two-step hydrochloric acid leaching of scandium from red mud from Bayer process[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(1): 136-141, 200.
- [40] 王克勤,于永波,王皓,等. 赤泥盐酸浸出提取钪的试验研究[J]. 稀土,2010,31(1): 95-98.  
WANG Keqin, YU Yongbo, WANG Hao, et al. Experimental investigation on leaching scandium from red mud by hydrochloric acid[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(1): 95-98.
- [41] 刘蕊,陈金珠,刘子琪,等. 从拜耳法赤泥中提取钪[J]. 应用化工,2021,50(6): 1743-1745.  
LIU Rui, CHEN Jinzhu, LIU Ziqi, et al. Extraction of scandium from Bayer red mud[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(6): 1743-1745.
- [42] 李望,朱晓波. 酸浸提取赤泥中钪的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2016(5): 36-38.  
LI Wang, ZHU Xiaobo. Study on scandium recovery from red mud with acid leaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2016(5): 36-38.
- [43] 罗宇智,徐璐,史光大. 硫酸熟化浸出赤泥中钪的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2017(4): 45-47.  
LUO Yuzhi, XU Lu, SHI Guangda. Experimental study on sulfuric acid curing leaching of scandium in red mud[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(4): 45-47.
- [44] 池丕华,赵孟珊,刘丹丹,等. 赤泥硫酸浸出液中钪的萃取试验研究[J]. 黄金,2016,37(2): 56-58.  
CHI Pihua, ZHAO Mengshan, LIU Dandan, et al. Experimental study on the extraction of scandium from the sulfuric acid leach solution of red mud[J]. Gold, 2016, 37(2): 56-58.
- [45] 徐璐,史光大,李元坤,等. 盐酸浸出拜耳法赤泥预富集钪的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2015(1): 54-56.  
XU Lu, SHI Guangda, LI Yuankun, et al. Study of scandium pre-enrichment from red mud leached by hydrochloric acid[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(1): 54-56.
- [46] 孙道兴. 赤泥脱碱处理和有价金属钪钛提取的研究[J]. 无机盐工业,2008,40(10): 49-52.  
SUN Daoxing. Dealkalization and reclaiming valuable Ti and Sc from red mud[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(10): 49-52.
- [47] 徐璐,罗宇智,史光大. 从赤泥硫酸熟化浸出液中预富集钪[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(11): 39-41.  
XU Lu, LUO Yuzhi, SHI Guangda. Scandium pre-enrichment from red mud sulfuric acid curing leaching solution[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(11): 39-41.
- [48] 张江娟,邓佐国,徐廷华. 从赤泥盐酸浸出液中提取钪[J]. 轻金属,2006(7): 16-18.  
ZHANG Jiangjuan, DENG Zuoguo, XU Tinghua. Recovery scandium from leaching liquor of red mud[J]. Light Metals, 2006(7): 16-18.
- [49] 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, 41(1): 66-68.
- JIANG Pingguo, LIAO Chunfa. Study on technology of extracting scandium from leaching solution of red-mud[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2012, 41(1): 66-68.
- [50] 高建阳. 还原焙烧处理拜耳法赤泥的试验研究[J]. 中国有色冶金, 2011, 40(4): 60-62, 80.
- GAO Jianyang. Experimenta study on reduction roasting treatment of Bayer red mud [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2011, 40(4): 60-62, 80.
- [51] 丁冲, 周卫宁, 单志强, 等. 还原焙烧赤泥-综合回收铁铝研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(5): 103-106.
- DING Chong, ZHOU Weining, SHAN Zhiqiang, et al. Recovery of iron and aluminum from red mud by reduction roasting [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(5): 103-106.
- [52] 王一霖. 拜耳法高铁赤泥综合回收铁铝钠的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- WANG Yilin. Study on comprehensive recovery of iron, aluminum and sodium from Bayer high iron red mud[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [53] 肖伟. 广西拜耳法高铁赤泥中铝和铁的回收[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- Xiaowei. Recovery of aluminum and iron from iron-rich red mud of Bayer process in Guangxi[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [54] 于水波, 董菲, 杨晓玲. 赤泥综合利用的工业化方法简述[J]. 中国金属通报, 2019(4): 192-193.
- [55] 广西网络广播电视台. 【2021 广西环保世纪行】百色: 固废污染防治聚焦赤泥“变废为宝”[EB/OL]. (2021-08-08) [2022-10-26]. <https://www.zhihu.com/question/457765989/answer/1869692237>.
- Guangxi Network Radio and Television Station. “Guangxi Environmental Protection 2021” Baise: solid waste pollution prevention and control focus on red mud ‘turning waste into treasure’ [EB/OL]. (2021-08-08) [2022-10-26]. <https://www.zhihu.com/question/457765989/answer/1869692237>.
- [56] 刘晓娟, 殷卫峰. 国内外生物质能开发利用的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(4): 7-9.
- LIU Xiaojuan, YIN Weifeng. Biomass energy and its application technology in China and the world [J]. Clean Coal Technology, 2008, 14(4): 7-9.
- [57] 丛宏斌, 姚宗路, 赵立欣, 等. 生物质连续热解炭气油联产中试系统开发[J]. 农业工程学报, 2017, 33(18): 173-179.
- CONG Hongbin, YAO Zonglu, ZHAO Lixin, et al. Development of carbon, gas and oil poly-generation pilot system based on biomass continuous pyrolysis [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, 33(18): 173-179.
- [58] 丛宏斌, 赵立欣, 孟海波, 等. 农林废弃物高效循环利用模式与效益分析[J]. 农业工程学报, 2019, 35(10): 199-204.
- CONG Hongbin, ZHAO Lixin, MENG Haibo, et al. High-efficiency recycling mode of agroforest wastes and its benefit analysis [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35(10): 199-204.
- [59] 熊建, 何涛, 张涵, 等. 生物质热解“炭、气、油”联产联供产品应用的分析[J]. 沈阳农业大学学报, 2017, 48(4): 497-504.
- XIONG Jian, HE tao, ZHANG Han, et al. Analysis on application of the biomass charcoal, biomass gas and biomass tar co-production of biomass prolysis [J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2017, 48(4): 497-504.
- [60] 章一蒙, 马欢欢, 陈登宇, 等. 3MW 杏壳气化发电联产活性炭、热、肥的应用案例分析[J]. 化工进展, 2021, 40(3): 1667-1674.
- ZHANG Yimeng, MA Huanhuan, CHEN Dengyu, et al. Application case analysis of 3MW apricot shell gasification power generation co-production of activated carbon, heat and fertilizer [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(3): 1667-1674.
- [61] 王建楠, 胡志超, 彭宝良, 等. 我国生物质气化技术概况与发展[J]. 农机化研究, 2010, 32(1): 198-201, 205.
- WANG Jiannan, HU Zhichao, PENG Baoliang, et al. General situation of biomass gasification technology in China [J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2010, 32(1): 198-201, 205.
- [62] 刘华财, 吴创之, 谢建军, 等. 生物质气化技术及产业发展分析[J]. 新能源进展, 2019, 7(1): 1-12.
- LIU Huacai, Wu Chuangzhi, XIE Jianjun, et al. Status and development of technology and applications of biomass gasification [J]. Advances in New and Renewable Energy, 2019, 7(1): 1-12.

## Path analysis of high-value utilization of iron-rich red mud from Guangxi alumina refinery

WU Xiaohua, LI Wenfei

(Guilin University of Technology at Nanning, Nanning 532100, China)

**Abstract:** Guangxi is the main production base of alumina, with an annual output of about 15 million tons of red mud. The red mud contains high iron, and is rich in rare, dispersed, and rare earth metal elements, which has great resource recovery value. The four goals for achieving high value comprehensive utilization of red mud are harmless treatment of alkali, thorough separation of iron and aluminum, enrichment of “three rare” elements, and low-cost treatment. This paper comprehensively analyzes the current status of comprehensive utilization technology of

red mud, and considering the rich agricultural and forestry resources in Guangxi, proposes a process route of using biomass gas reduction roasting high iron red mud-leaching-magnetic separation. Pyrolysis gas carbon cogeneration technology can convert Guangxi's rich agricultural and forestry wastes into high-quality combustible gas. The by-product of gasification is biomass charcoal, which can be used as a reducing agent in the alkali reduction roasting process, significantly reducing the cost of auxiliary materials. The red mud mixed with sodium carbonate is subjected to reduction roasting and then wet grinding for dissolution. The main component of the dissolution liquid is sodium aluminate, and aluminum hydroxide and sodium carbonate are recovered. After magnetic separation of iron ore, the remaining part is the "three rare" enriched slag, which can recover titanium, scandium, rare earth, etc. The proposed process route achieves complete separation of iron and aluminum and enrichment of "three rare" elements, and can be processed at a low cost. The added alkali can be recycled, providing a new path for low-cost and efficient utilization of Guangxi red mud and recovery of "three rare" metals.

**Key words:** iron-rich red mud; agricultural and forestry wastes; reducing roasting with alkali; biomass pyrolysis; high-value utilization; recovery of rare metals; low cost recycling

## 高纯度稀土金属镱靶材实现国产化

目前,包头稀土研究院已建成国际领先的 OLED 用高纯度金属镱靶材产品生产线,产能约 10 吨/年,突破了高纯度金属镱蒸镀材料的低成本、高效率、高品质制备工艺技术,既解决了高纯稀土金属关键材料制备技术难题,又提升了我国在高纯稀土金属材料研发方面的国际地位,经济、社会效益显著。该高纯稀土金属镱靶材产品应用于显示屏的金属阴极层,可替代镁/银阴极,降低能耗,解决屏幕折叠问题。

稀土靶材,又称镀膜靶材,可以简单理解为利用电子或高能激光轰击靶材,并使表面组分以原子团或离子形式被溅射出来,并且最终沉积在基片表面,经历成膜过程,最终形成薄膜。高纯稀土金属及合金靶材因有良好的物理化学性质,不断在新能源汽车、集成电路、新型显示、5G 通讯等领域得到新的应用,成为高新技术产业发展不可或缺的关键材料。目前,高纯稀土金属及合金靶材制备技术长期被少数国家掌握,国内缺乏核心制备技术和装备,产品尺寸、品质落后于国际先进水平。

高纯度稀土金属镱靶材属于高纯稀土金属及合金靶材,是处于国际先进水平的高端稀土应用产品,主要用于新型有机发光材料(OLED)显示材料,如苹果、三星、华为等品牌手机的显示屏、智能电视及各种穿戴设备。受生产技术不成熟的限制,过去我国的高纯度稀土金属镱靶材大多数从国外进口,这对国产电子装备的生产极为不利,不但增加了生产成本,而且靶材供应还受到限制。

包头稀土研究院通过高纯金属镱靶材制备工艺技术的系统化研究,开发出具有自主知识产权的高纯度稀土金属镱靶材及型材制备技术,达到精确控制合金靶材成分和微观组织结构的目的。关键敏感杂质含量满足微纳电子应用要求的 4N(产品绝对纯度 > 99.99%)高纯稀土金属制备产业化技术,对提升国产电子装备整体水平、降低国产电子装备产品价格,摆脱高性能电子器件受制于其他国家的现状具有重要意义。

(资料来源:中国有色金属报)