

引用格式:孙涛涛,荣嵘,洪亚军,等. 赤泥提铁研究进展[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(2): 22-33.

SUN Taotao, RONG Rong, HONG Yajun, et al. Research progress on iron recovery from red mud [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2): 22-33.

赤泥提铁研究进展

孙涛涛¹, 荣嵘², 洪亚军¹, 朱美庆¹, 彭昌盛^{1,2}

(1. 安徽工程大学化学与环境工程学院, 安徽 芜湖 241000;

2. 中国海洋大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

[摘要] 我国赤泥堆存量已超过10亿t,主要类型为拜耳法赤泥,该赤泥中含铁量高达30%以上,是经济价值较高的铁资源。目前回收赤泥中铁资源的方法主要是高温还原焙烧-磁选,还原剂以固态碳基还原剂和气基还原剂为主,需大量能耗和成本。我国是农业大国,主要农作物秸秆年产量在7亿t以上,这些生物质具有碳中性、反应活性高、灰分含量低、储量大、可再生等优点,而且热解温度远远低于固态碳质还原剂,其还原三价铁的温度仅为300~800℃,属于低温热解,采用生物质还原焙烧赤泥可大幅降低能耗和成本。本文重点对固态碳质还原剂、气基还原剂和生物质还原剂还原三价铁的参数进行对比,并详细阐述了生物质热解过程及还原赤泥中 Fe_2O_3 的机理,认为生物质还原焙烧-磁选技术可以实现赤泥和农业秸秆等固体废弃物的减量化和高值化利用,具有极高的经济价值和环境效益。最后对未来研究赤泥中铁资源回收提出以下建议:加强探究技术耦合实现赤泥产业化处置;回收利用生物质热解产气及热量;探究尾渣综合利用途径;增强对铁铝矿物的分离研究,以实现铁精矿的连续动态化生产。

[关键词] 赤泥; 生物质; 低温热解; 低温还原; 高值化利用; 铁资源回收; 农业秸秆; 固废协同处理

[中图分类号] X758; TF5 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0022-12

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.003

0 引言

赤泥是制铝过程中产生的一种强碱性固体废弃物,其主要成分为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、CaO、 TiO_2 、 Na_2O 和 SiO_2 ,还包含一些微量元素,如K、Ba、Cu、Mn、Zn等以及少量的稀土元素^[1]。每生产1t氧化铝大约产生1~2t赤泥^[2]。目前,我国赤泥累计堆存量已超过10亿t,所需堆存空间较高,且需投入巨额资金用于堆场建设、维护和管理等,极大增高了维护成本^[3]。同时,由于赤泥盐碱含量极高,长期堆存后附液下渗至土壤层,易造成土壤盐碱化、沼泽化,导致黏土层的结构和化学成分发生改变,从而降低土

壤中微生物的活性,抑制植物正常生长,堆存过赤泥的土壤及周围土壤甚至会丧失复垦和再耕种的条件^[4],造成土地资源浪费。若赤泥堆场防渗系统尚未完善,高碱度污水及其有害伴生离子下渗进入到地下水中,易导致水体的pH值和总硬度升高,污染周围地下地表水和土壤^[5]。此外,赤泥的粒度较细,干法堆存的赤泥经脱水风化后易四处飞扬,形成赤泥粉尘,不仅会污染当地的大气环境,破坏生态平衡,还会对人体健康产生不利影响^[6]。

当今,自然资源日渐匮乏,固废资源回收利用成为重要发展途径,拜耳法赤泥含铁量高达30%~60%^[7],具有较高的应用价值。目前,赤泥提铁的技术主要有物理选铁、酸浸提铁和还原焙烧-磁选法选铁等。物理选铁是根据赤泥中不同矿物组成之间的物理性能差异,采用选矿的方法将铁矿物分离富集的过程,该法操作简单,投资成本低且污染小,但由于赤泥粒度颗粒较细,颗粒间相互团聚包覆严重等特点,导致物理方法的分选效率低下,得到的铁

[收稿日期] 2023-10-11

[第一作者] 孙涛涛(1997—),女,贵州毕节人,硕士研究生。

[通信作者] 彭昌盛(1972—),男,安徽马鞍山人,博士,教授,博士生导师。

[基金项目] 安徽工程大学引进人才科研启动基金(2022YQ0076)。

精矿品位不高。酸浸法从赤泥中提铁具有浸出率高、多金属同时浸出等优点,但由于赤泥呈强碱性,采用酸浸出法需消耗大量酸,从而产生大量酸性废液废渣,加大投资成本,不利于工业化生产。还原焙烧-磁选法通过在赤泥中添加还原剂,经焙烧处理,使赤泥中磁性较弱的赤铁矿还原成为磁性较强的磁铁矿或者金属铁,然后用弱磁选的方法回收赤泥中的铁^[8]。但目前还原剂以煤基还原剂和气基还原剂为主,不仅消耗大量化石能源,还进一步加剧环境污染。

我国是农业大国,农作物年产量高,近十年我国粮食年产量稳定在6亿t以上,主要农作物秸秆年产量均稳定在7亿t以上,且呈逐年增长的趋势,秸秆资源极其庞大^[9],对其资源化利用具有重要意义。因此,密封条件下可利用生物质废弃物作为还原剂协同处理赤泥,在较低温度下共热解实现两大固废的资源化处置,从而节约化石能源和减少尾气排放。本文从赤泥的产生现状、性质、综合利用情况及生物质还原赤泥研究现状等4个方面进行梳理总

结,以期赤泥资源化处置提供参考。

1 我国赤泥产量及性质

1.1 赤泥分类及性质

赤泥是氧化铝生产中的一种固体废弃物,不同生产工艺所产生的赤泥中矿物组成也有所差异。按生产工艺可分为拜耳法赤泥、烧结法赤泥、联合法赤泥,其中拜耳法工艺最为普遍,据估计,世界上90%以上的氧化铝通过拜耳法工艺生产^[10]。拜耳法工艺流程如图1(a)所示,在高温高压条件下,用NaOH溶液将铝土矿消化成铝酸钠溶液,不溶性残渣经水洗排出形成拜耳法赤泥^[11]。烧结法工艺流程如图1(b)所示,将石灰、碳酸钠和铝土矿按照一定比例混合后烧结,使氧化铝转化为可溶性铝酸钠,经脱硅煅烧得到氧化铝,而难溶化合物尾渣最终以烧结法赤泥的形式排出^[11]。联合法工艺是指拜耳法和烧结法联合生产氧化铝的方法,适宜处理低品位铝土矿,可分为并联、串联、混和三种工艺,通过联合法提取氧化铝后排出的赤泥称为联合法赤泥^[11]。

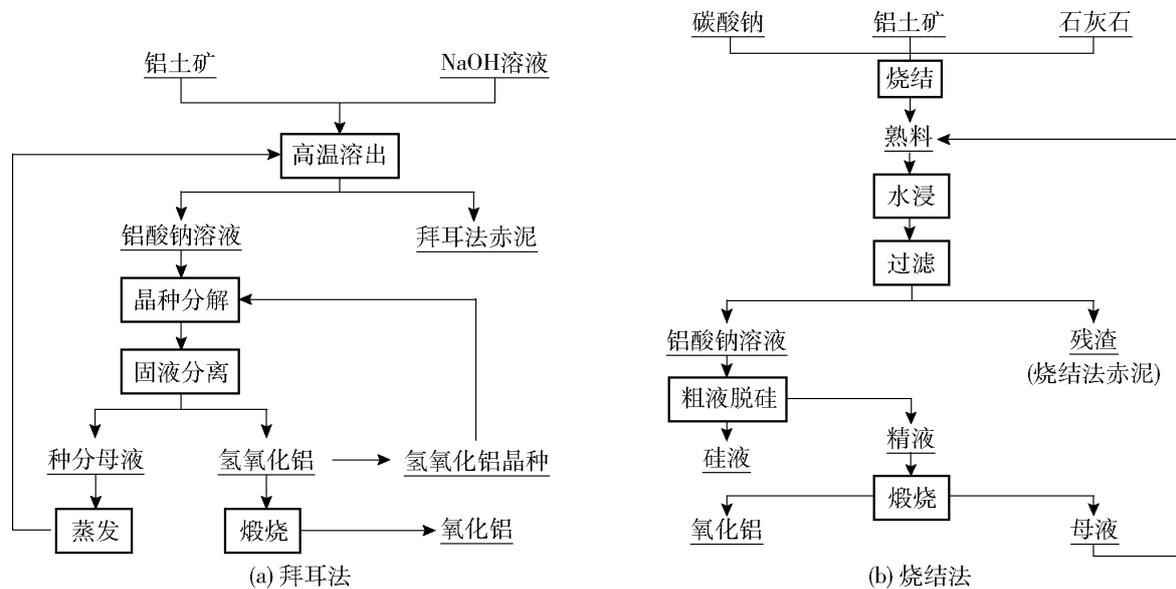


图1 拜耳法和烧结法生产氧化铝流程^[10]

Fig. 1 Bayer process for alumina production and sintering process for alumina production

赤泥呈灰色和暗红色粉状物,颜色随含铁量的不同而发生变化,其初始状态为高含水量的强碱性泥浆,随堆存时间延长,含水率和pH值逐年下降;烧结法赤泥呈表观赤褐色,粒径较小,颗粒内具有十分发达毛细网状结构,比表面积较高;拜耳法赤泥颗粒度更细,分散性更好^[12]。

赤泥的主要成分为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 、 Na_2O 和 SiO_2 ,还包含K、Ba、Cu、Mn、Zn、S等微量元

素以及少量的稀土元素,不同工艺产生的赤泥化学成分有所差异^[13],见表1。我国不同地区烧结法和拜耳法赤泥的主要成分见表2^[14],数据显示,广西和山东地区拜耳法赤泥中 Fe_2O_3 含量分别高达47.48%、33.88%。

1.2 赤泥产生量及综合利用量

据统计^[9,15-16],我国氧化铝产量总体呈现逐年递增的趋势,2022年我国氧化铝产量达8 186.2万t,

表 1 三种生产工艺生产的赤泥的化学成分^[13]Table 1 Chemical composition of red mud produced by three production processes^[13]

化学成分	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	烧失量
拜耳法	3~20	2~8	10~20	30~60	—	2~10	—	0.1~10	10~15
烧结法	20~23	46~49	5~7	7~10	1.2~1.6	2.0~2.5	0.2~0.4	2.5~3.0	6~10
混联法	20.0~20.5	43.7~46.8	5.4~7.5	6.1~7.5	—	2.8~3.0	0.5~0.7	6.1~7.7	—

表 2 我国不同地区烧结法和拜耳法赤泥化学成分^[14]Table 2 Chemical composition of red mud from sintering and Bayer process in different areas^[14]

化学成分(%)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	TiO ₂
烧结法						
山东	22.22	9.02	6.4	41.9	2.8	3.2
贵州	25.9	5	8.5	38.4	3.1	4.4
山西	21.43	8.12	8.22	46.8	2.6	2.9
拜耳法						
广西	16.6	47.48	16.82	8.86	11.6	4.17
山东	19.43	33.88	17.89	2.66	12.18	0.72

生产 1 t 氧化铝大约产生 1~2 t 赤泥^[2]。如图 2 所示,按照每生产 1 t 氧化铝产生 1.5 t 赤泥来计算,自 2017 年起,我国赤泥年产量超 1 亿 t,但赤泥综合利用规模和综合利用率长期处于低位,赤泥年综合利用率基本都低于 1 000 万 t;赤泥综合利用率基本都在 5% 以下,2020 年略高,综合利用量约 849 万 t,综合利用率达到 8.32%;2021 年赤泥综合利用率有所降低,仅为 576 万 t;2022 年,赤泥综合利用率约达 800 万 t,比 2021 年利用量增加约 40%^[16],但综合利用率仍相对较低。根据《“十四五”循环经济发展

规划》文件要求,到 2025 年,新增大宗固废综合利用率要达到 60%,存量大宗固废有序减少,而当前我国赤泥累计堆存量超过 10 亿 t,且综合利用率普遍较低,无论是利用规模还是利用率都还有很大的差距^[17]。

2 国内外赤泥综合利用技术研究现状

2.1 论文发表情况

为了更好地阐述赤泥综合利用的研究历程,本文在 Web of Science 核心合集数据库中检索关键词“red mud”,文献类型为论文,发文时间段为 2003—2022 年,只要在摘要、标题、关键词中出现“red mud”则视为有效数据,检索得到 3 792 篇相关文献;同样在中国知网文献库中检索关键词“赤泥”,文献类型为学术期刊,发文时间段为 2003—2022 年,检索得到 3 159 篇相关文献。然后统计年度发文情况,并利用可视化工具 VOSviewer 了解赤泥处理与利用领域的发展态势。

如图 3(a) 所示,从每年总发文情况来看,由于 2006 年我国开始将资源综合利用作为一项重大经济技术政策和长远战略方针,成本低且应用价值较高的赤泥得到了高度关注^[18]。2010 年以前相关发

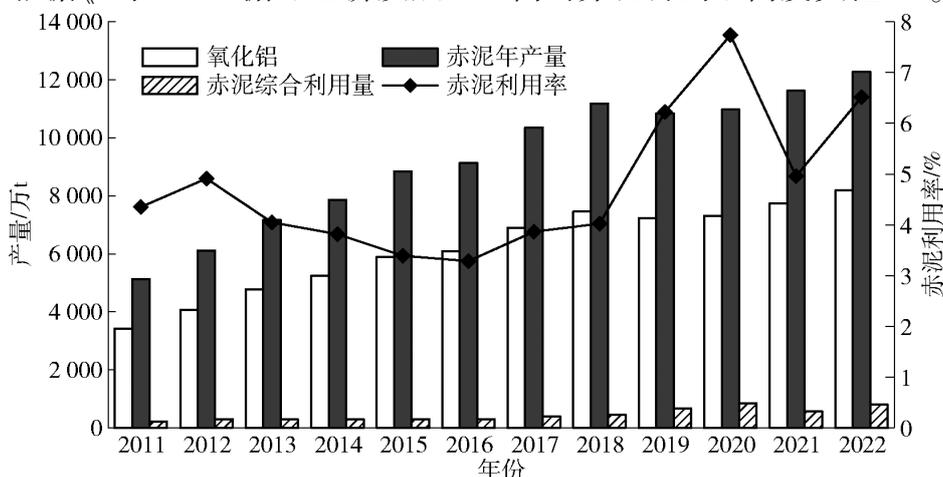


图 2 2011—2022 年我国氧化铝产量及赤泥产生量和综合利用率

Fig. 2 Primary aluminum production, red mud production and comprehensive utilization in China from 2011 to 2022

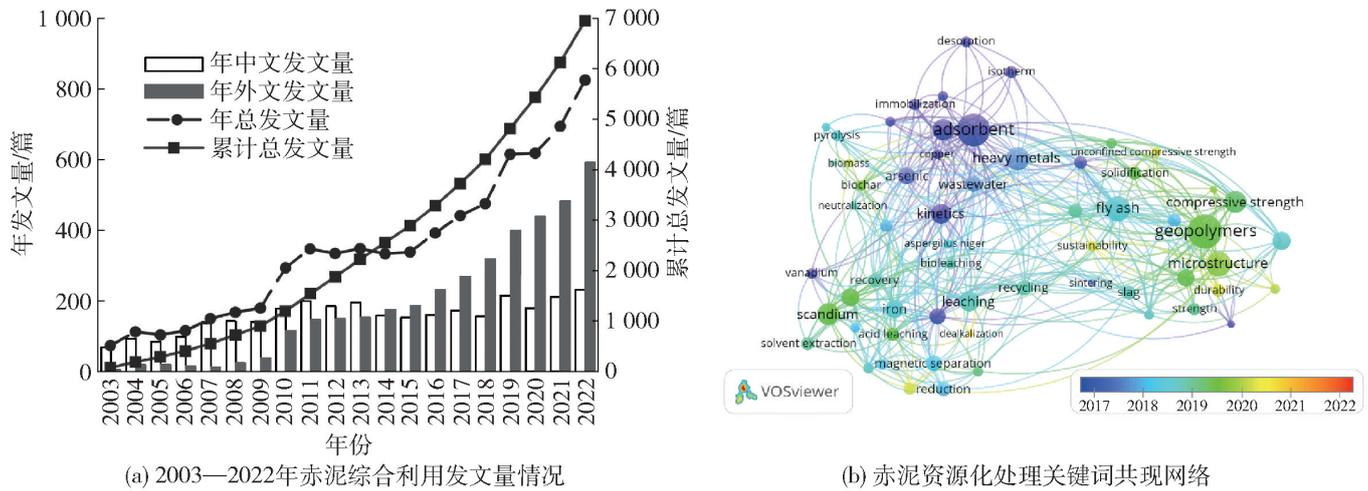


图3 2003—2022年赤泥综合利用年发文量和累计发文量及关键词共现网络

Fig. 3 Annual and cumulative number of publications and keyword co-occurrence network for comprehensive utilization of red mud from 2003 to 2022

文数量较少,尤其外文文献普遍低于50篇;2010年起,发文量呈现逐年递增的趋势;截至2022年底,累计总发文量已高达6886篇。根据赤泥资源化处理关键词共现网络图3(b)可以看出,2003—2022年赤泥资源化利用研究主要集中在制备建筑材料(免烧砖、地质聚合物、水泥等)、环境治理(制备吸附材料、絮凝剂等)以及回收金属资源(铁、铝、钛、钪、稀土等有价金属)几个方面。

2.2 专利申请情况

在知网专利检索与分析系统检索“赤泥”为主题的专利文献(检索时间范围为2003年1月1日—2022年12月31日),检索专利类别为发明专利和实用新型专利,共检索得到专利文献4553篇,其中发明专利4026篇,实用新型专利527篇。由专利申请趋势图4可看出,2005年以前,赤泥相关

专利申请量较少(低于10件),2005年以后,赤泥相关研究逐渐引起关注,专利申请量也在逐年增多,2022年专利申请量已达535件,累计专利申请量达4553件。

本文对赤泥相关专利进行筛选并分类,有关赤泥资源化利用的专利文献约3503篇。如图5(a)所示,目前赤泥资源化利用方式主要以制造建筑材料、回收金属资源、环境治理三个方面,少部分用于生产燃料、制造人工玉石等。其中赤泥回收用于制造建筑材料领域的专利数量占比最高,为54%;其次是用于环保领域,专利数占比28%;回收金属资源专利数占比16%。

赤泥含大量金属元素,回收其中的金属资源具有极高的经济价值,回收的金属元素主要包括铁、铝、钠、稀土元素及其他有价金属,如图5(b)所示。

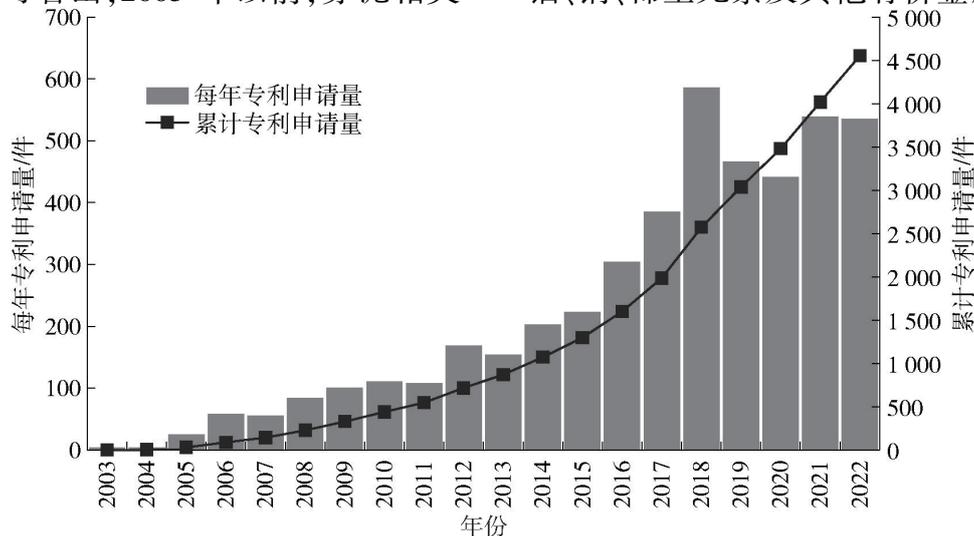
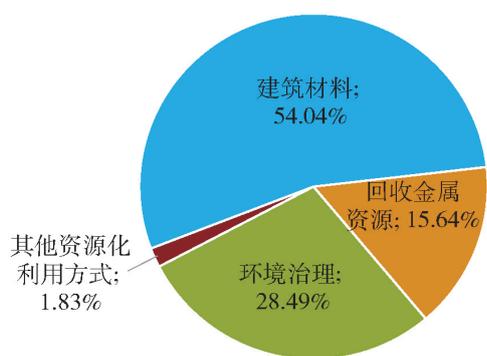
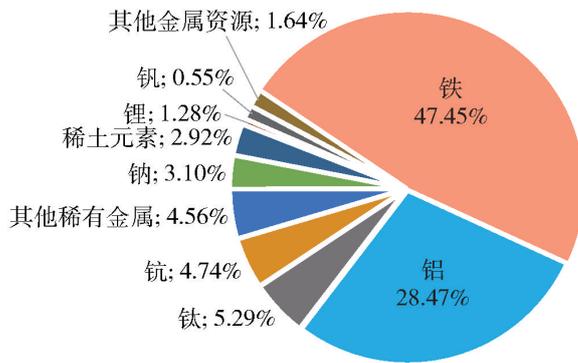


图4 赤泥相关专利申请量年度趋势图

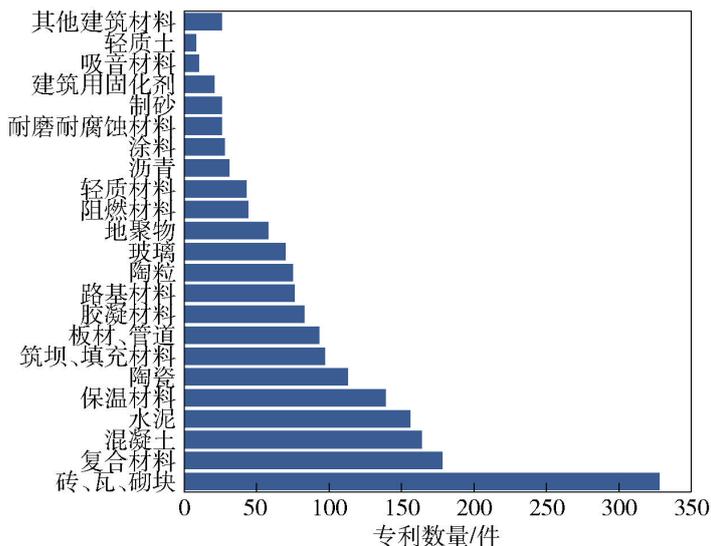
Fig. 4 Annual trend of red mud related patent applications



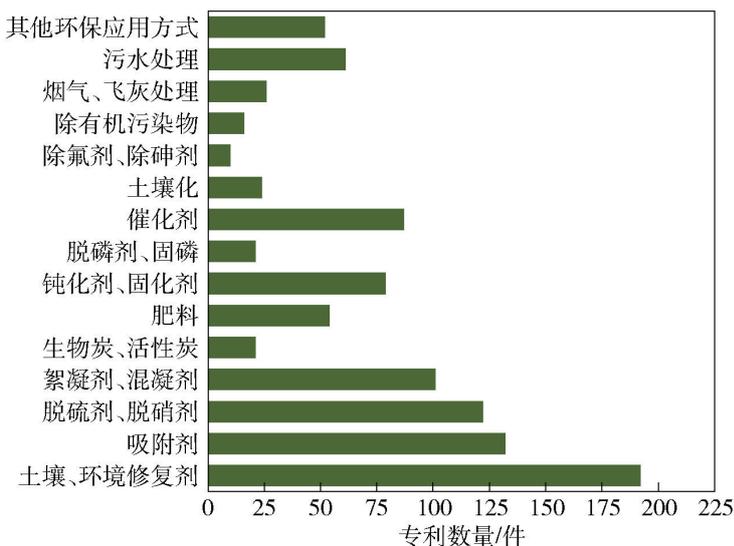
(a) 各领域专利分布情况



(b) 金属回收专利分布情况



(c) 建筑材料领域专利分布情况



(d) 环境治理领域专利分布情况

图 5 赤泥在各领域资源化利用专利分布情况

Fig. 5 Distribution of patents for red mud in resource utilization in various fields

其中,回收铁资源的专利数量最多,占比 47.45%;其次是回收铝元素的研究,占比 28.47%。此外,赤泥中硅、钙元素含量高,在建筑材料领域,赤泥资源化利用方式较多,可利用赤泥制造免烧砖、复合材料、改性水泥、混凝土以及玻璃等各种建筑材料,如图 5(c)所示。同时,赤泥碱度高且具有多孔结构,比表面积较大,也被广泛应用于环境治理领域,如图 5(d)所示,可用于制造酸性土壤改良剂,环境修复剂,各种重金属及污染元素吸附材料、固定材料。

3 赤泥中 Fe₂O₃回收研究现状

赤泥中铁的含量最高,通常在 30% 以上,主要以赤铁矿的形式存在。目前回收赤泥铁资源主要有物理选铁和化学提铁(酸浸提取,还原焙烧-磁选法回收铁等)。其中,物理法包括直接磁选法和重选法等,直接磁选需借助高磁场强度的磁选设备,筛选出弱磁性赤铁矿,对设备要求较高;重选法操作简单,投资成本低且污染小,但由于赤泥粒度颗粒较细,颗粒间相互团聚包覆严重等特点,导致物理方法

的分选效率低下,得到的铁精矿的品位不高^[19];因此,通常采用酸浸提取和还原焙烧-磁选等化学方法回收铁。

3.1 酸浸法回收铁

酸浸法从赤泥中提取铁属于湿法冶金,提铁过程如图 6 所示。目前常用的酸主要包括草酸、硝酸、盐酸、磷酸、硫酸;其中,利用草酸提取赤泥中铁在目前酸浸法研究中所占比重最大^[8]。

Yang 等^[20]进行了草酸选择性浸出赤泥中铁的试验,赤泥浸出前在室温下先用稀盐酸洗涤以降低成本,研究表明,在赤泥/H₂C₂O₄·2H₂O/H₂SO₄质量比 3:3:2、液/固比 16:1 mL/g、浸出温度 95 °C、浸出时间 1.5 h 的条件下,铁浸出率为 94.15%,浸出的残渣中铁含量为 0.69%。Rachel 等^[21]通过改变试验条件(酸浓度和酸类型等),对比赤泥中存在的铁、钛、铝和硅 4 种元素在相同条件的浸出效率;研究发现,盐酸和磷酸对铁(76%~78%)和钛(23%~24%)的浸出回收率最高,而磷酸对硅(49%)和铝(50%)的浸出回收率最高。

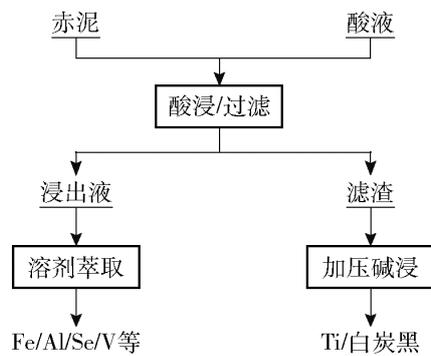


图6 酸浸法提铁/铝等金属流程图

Fig. 6 Flow chart of iron/aluminum extraction by acid leaching

综上所述,酸浸法从赤泥中提铁具有浸出率高、多金属同时浸出等优点。但由于赤泥呈强碱性,采用酸浸法需消耗大量酸,从而产生大量酸性废液废渣,增加成本投入,不利于赤泥选铁的产业化发展。

3.2 还原焙烧-磁选法

还原焙烧-磁选法实质上是火法冶金的方法,通过在赤泥中添加还原剂(煤基还原剂、气体还原剂、生物质还原剂),经焙烧还原处理,使赤泥中磁性较弱的氧化铁转化成磁性较强的磁铁矿或铁单质,然后利用弱磁选工艺回收赤泥中的磁性含铁物质^[8]。

目前,以煤基还原剂还原赤泥的相关研究主要为高温还原。Gao等^[22]以石墨作为还原剂烧结还原拜耳法赤泥,结果表明,在烧结温度1200℃、烧结时间90min的条件下进行还原焙烧,磁选后得到的铁精矿中铁品位为55.03%,铁回收率为91.02%。Wang等^[23]进行了高铁赤泥还原熔炼试验;结果表明,在1500℃温度下熔炼30min,分别以无烟煤和石墨为还原剂时,铁的最大提取率分别为92.8%、88.8%。Valeev等^[24]以乌拉尔铝厂赤泥为研究对象,以石墨碳为还原剂在1650~1750℃的温度范围内对赤泥进行了还原冶炼试验,1750℃冶炼温度下铁的回收率约为98%。

以上研究表明,煤基还原焙烧所获得的铁精矿品位和回收率普遍较高,但同时也消耗大量煤矿资源,造成了较高能耗和成本。因此一些学者也研究了气基和生物质还原剂,这类还原剂可在较低温度下将赤泥焙烧还原为磁铁矿,进而通过磁选分离回收铁。

Yu等^[25]采用悬浮磁化焙烧-磁选工艺从高铁

赤泥中回收铁,在焙烧温度560℃、反应时间15min、CO浓度30%、总气体流量500mL/min的条件下制备铁精矿,铁回收率达到89.34%。Liu等^[26]以山东某企业产的拜耳法高铁赤泥为研究对象,在焙烧温度540℃、焙烧时间15min、总气体流量500mL/min、CO浓度30%的条件下进行还原焙烧试验,然后将焙烧产品进行磁场强度为87.54kA/m的弱磁选,获得的铁精矿品位为56.41%,铁回收率为88.45%,说明气基还原焙烧-弱磁选技术可以实现赤泥中铁矿物的高效回收。李恒等^[27]进行了生物质松木锯末和烟煤还原焙烧高铁拜耳法赤泥的对比试验研究,结果表明,烟煤在800℃下焙烧还原赤泥产生的 Fe_3O_4 和生物质在600℃下焙烧还原赤泥产生的 Fe_3O_4 含量几乎一致,说明生物质能够在中低温条件下还原拜耳法赤泥,还原温度比煤基还原温度低200℃左右;当生物质松木锯末为赤泥质量分数的20%、还原温度为650℃、还原时间为30min时可将赤泥完全磁化。

不同还原剂还原 Fe_2O_3 的焙烧温度及还原时间见表3,利用固态碳质还原剂(包括木炭、兰炭、粉煤、褐煤等)还原三价铁的还原温度普遍高于800℃,最高达1900℃,且还原时间较长(几十分钟到几个小时不等)^[28-31]。利用气基还原剂(包括CO、 H_2 、 CH_4 等)还原三价铁的温度区间为300~1150℃,大部分低于800℃^[32-35]。而利用生物质还原 Fe_2O_3 的专利相对较少,刘步有^[36]利用生物质和赤泥混合在800~1000℃条件下焙烧还原、磁选后制得铁精粉。张立强^[37]等利用生物质在300~900℃下热解产生还原性气体,将三价铁还原为Fe或 Fe_3O_4 。刘晓明等^[38]将生物质与赤泥混合后于400~750℃温度下焙烧,磁选后得到符合高炉炼铁要求的铁精矿。邹帅等^[39]将赤泥与生物质颗粒混合,在450~600℃温度下磁化焙烧60min还原 Fe_2O_3 。钟宏等^[40]将赤泥与碱木质素混合,在150~200℃温度下微波焙烧15~30min还原 Fe_2O_3 。

通过对比以上还原温度可以看出,利用固体碳质还原剂还原三价铁所需还原温度最高,消耗的热能资源较多。而在没有增加其他反应条件(微波等条件)的情况下,利用气基还原剂和生物质热解还原的温度相对较低且差别不大,但利用生物质还原赤泥中的铁氧化物不仅可同时处理堆存量高的赤泥和生物质两大固体废弃物,且通过生物质热解产生

还原性气体的方式还能大幅节省投入成本。

上述研究表明,与煤基还原焙烧-磁选法相比,气基/生物质还原焙烧-磁选法所需能耗更低;其次,采用生物质还原焙烧-磁选法成本更低,无

需消耗天然气等矿产资源,操作简单易行,同时还能保证较高的铁精矿品位和回收率,因此该方法将具有很好的应用前景。回收赤泥中铁的不同方法及特点见表4。

表3 不同还原剂还原 Fe_2O_3 的焙烧反应温度及时间

Table 3 Roasting reaction temperature and time of Fe_2O_3 reduction with different reducing agents

还原剂类型	还原剂名称	还原温度	还原时间	参考文献
固态碳质还原剂	炭块	1 600 ~ 1 900 °C	3 ~ 4 h	[28]
	粉煤	1 450 ~ 1 700 °C	20 ~ 140 min	[29]
	兰炭	1 050 ~ 1 200 °C	1 ~ 1.5 h	[30]
	褐煤	800 ~ 900 °C	2 ~ 4 h	[31]
气基还原剂	焦炉煤气	750 ~ 1 150 °C	15 ~ 60 min	[32]
	焦炉煤气	750 ~ 1 000 °C	60 ~ 80 min	[33]
	CO 、 H_2	450 ~ 550 °C	8 ~ 15 min	[34]
	CO	300 ~ 950 °C	20 ~ 60 min	[35]
生物质还原剂	稻秆、锯末、麦秆和玉米秆	800 ~ 1 000 °C	80 ~ 100 min	[36]
	生物质	300 ~ 900 °C	—	[37]
	生物质	400 ~ 750 °C	10 ~ 50 min	[38]
	生物质颗粒	450 ~ 600 °C	60 min	[39]
	碱木质素	150 ~ 200 °C (微波焙烧)	15 ~ 30 min	[40]

表4 赤泥中回收铁的方式及特点

Table 4 Methods and characteristics of iron recovery in red mud

赤泥中回收铁的方法	特点
物理法	优点:操作简单,投资成本低且污染小。 缺点:赤泥粒度颗粒较细,颗粒间相互团聚包覆严重,导致物理方法的分选效率低下,得到的铁精矿品位不高。
酸浸法	优点:浸出率高、可实现多金属同时浸出。 缺点:消耗大量酸,产生大量酸性废液废渣,增大成本投入,不利于赤泥选铁的工业化发展。
煤基还原焙烧-磁选法	优点:还原产物品位和回收率普遍较高。 缺点:高温还原,能耗较高,消耗大量矿产资源。
气基还原焙烧-磁选法	优点:节约能耗,可在较低温度下实现赤泥中铁矿物的高效回收。 缺点:需持续通入还原性气体,价格昂贵,设备要求较高。
生物质还原焙烧-磁选法	能低温还原赤泥中的铁矿物,生物质储量大、廉价易得,充分体现“以废治废”理念,可实现两大固体废弃物的减量化和资源化。

4 生物质热解还原赤泥中 Fe_2O_3 的过程

4.1 生物质热解过程

生物秸秆的主要组成为纤维素、半纤维素和木质素等含碳有机物;纤维素、半纤维素和木质素的主要热解温度分别为 200 ~ 350 °C、300 ~ 365 °C、200 ~ 600 °C,气化产物主要包括气相(气体)、液相(焦

油)和固相(焦炭);气态产物主要为 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 ,焦油的主要组分是萘和茚,固态产物以生物炭和无机矿物为主^[41]。

总体而言,生物质的热解过程主要分为三个阶段:①温度区间为常温至 200 °C,生物质内的自由水散失及内部分子重组,重量损失较小;②温度区间为 200 ~ 600 °C,有一个明显的重量下降,随着温度的

升高,生物质中的有机物开始热解,产生大量的挥发分,主要产生 CO 、 H_2 、 CO_2 、 CH_4 和焦油等副产物,该阶段是生物质热解的主要阶段^[42]; ③ 温度高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 之间时,生物质热解可以产生

生物炭,当超过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,焦油发生裂解及重组也会生成生物气和生物炭^[43]。生物炭可以取代焦炭和煤作为还原剂,其活性是焦炭的数十倍^[44-45],生物质热解过程如图7所示。

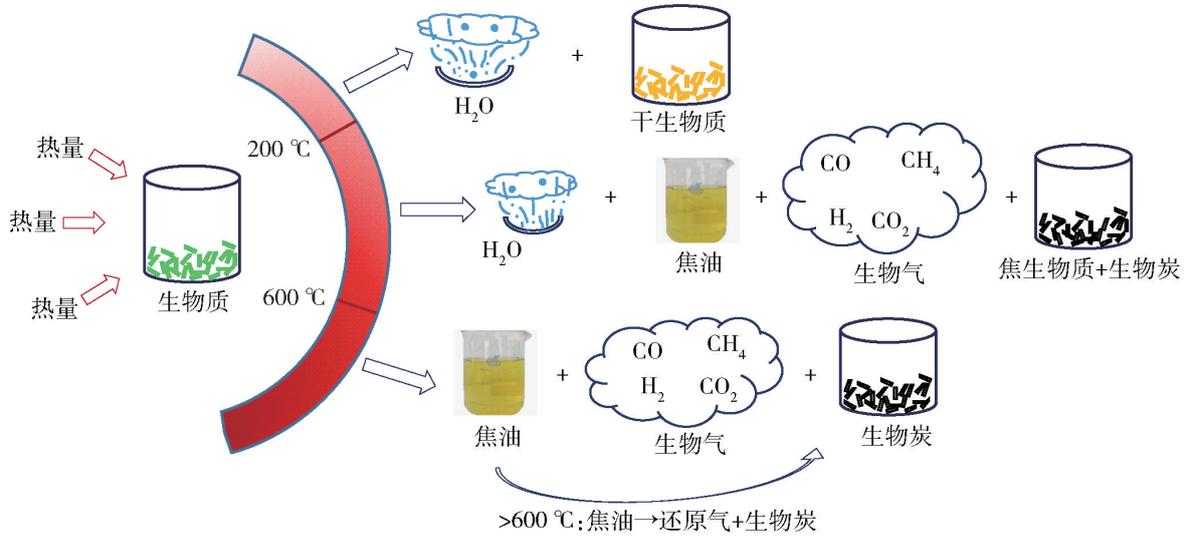


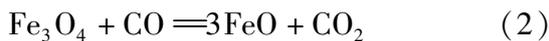
图7 生物质热解过程简图

Fig.7 Schematic diagram of biomass pyrolysis process

4.2 生物质热解还原气对 Fe_2O_3 还原过程

赤泥中 Fe_2O_3 的还原顺序是 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 的逐级转变^[46], 根据文献总结,生物质主要热解产物及不同还原剂还原 Fe_2O_3 的大致温度范围如表5所示。

CO 还原 Fe_2O_3 的反应方程见式(1)~(3)。 $300\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CO 将 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 ^[35]; 升温至继续 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 还原效果最佳; 继续升高温度, 赤泥中的铁会发生过还原反应, 导致品位和回收率开始下降, 且回收率下降幅度较大^[47]; 当还原温度继续升高至 $700\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 之间时, CO 可将 Fe_2O_3 还原为单质 Fe ^[48]。



H_2 还原 Fe_2O_3 的反应方程见式(4)~(6)。在 $550\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 当温度高于 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 时, H_2 即可将 Fe_2O_3 转变为 Fe_3O_4 ; $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 还原条件下, 转变更加快速且彻底, Fe_3O_4 随后逐步被还原成 FeO , 最后还原为单质 Fe ^[49-50]。



CH_4 还原 Fe_2O_3 的反应方程见式(7)~(9)。 $450\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CH_4 将 Fe_2O_3 转变为 Fe_3O_4 且随着温度的升高, 部分 Fe_3O_4 被还原成了 FeO ^[51]; 在 $700\sim 825\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, CH_4 可将 Fe_2O_3 直接转变为单质铁^[52]。

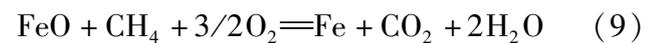
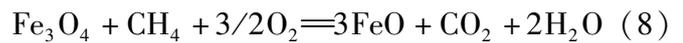


表5 生物质主要热解产物及还原 Fe_2O_3 的温度范围

Table 5 Temperature range of main pyrolysis products and reduced Fe_2O_3 of biomass

生物质热解产物	产生温度	还原为 Fe_3O_4 的温度	还原为 Fe 的温度
	150~300 $^\circ\text{C}$ 少量产生		
CO	300~600 $^\circ\text{C}$ 大量产生 200~400 $^\circ\text{C}$ 集中产生	300~650 $^\circ\text{C}$	700~850 $^\circ\text{C}$
H_2	200~400 $^\circ\text{C}$	550~570 $^\circ\text{C}$	600~800 $^\circ\text{C}$
CH_4	200~400 $^\circ\text{C}$	450~700 $^\circ\text{C}$	700~825 $^\circ\text{C}$
生物炭	500~600 $^\circ\text{C}$	600~700 $^\circ\text{C}$	>800 $^\circ\text{C}$

表5表明,生物质热解还原气体产生的温度主要集中于 $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 生物质热解可以产生生物炭; 当超过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 焦油发生

裂解及重组也会生成还原气和生物炭。 Fe_2O_3 转化成 Fe_3O_4 的温度范围为 $300 \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, 当温度超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Fe_2O_3 可完全被转化成 Fe 。因此, 生物质热解生成的还原性产物足以将赤泥中 Fe_2O_3 逐步还

原至 Fe_3O_4 、 FeO 、 Fe , 还原机理如图 8 所示。此外, 该还原过程是吸热反应, 在此温度范围内, 随着温度的升高可促进反应的进行^[53]。

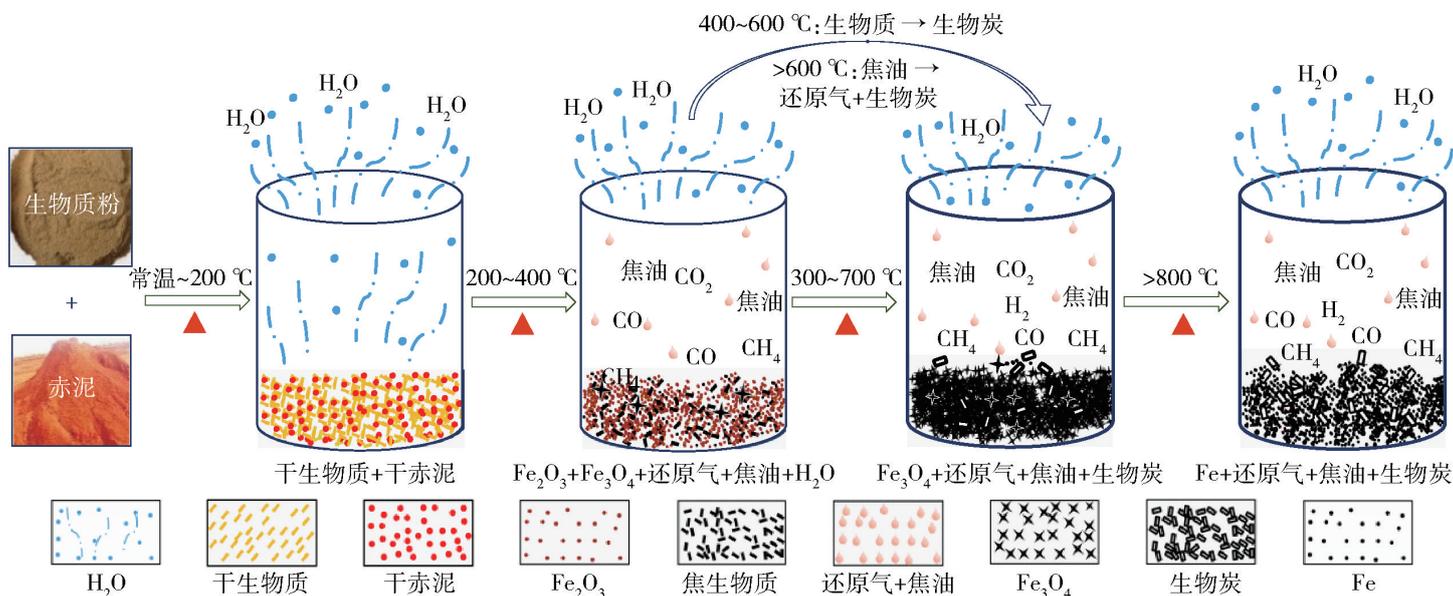


图 8 生物质热解还原赤泥中 Fe_2O_3 的机理

Fig. 8 Mechanism of Fe_2O_3 reduction in red mud by biomass pyrolysis

5 总结与展望

赤泥作为炼铝工业产生的大宗固废, 成分复杂, 长期堆放存在一定环境安全风险。目前, 赤泥资源化主要应用于建筑领域、环保领域和冶金领域, 其资源化处置技术探索性研究虽然较多, 但真正实现产业化应用的技术却较少。在冶金领域, 物理提铁法工艺简单, 但分选效率低下, 产品质量低, 杂质含量较高。采用酸浸法同时浸出多种金属, 但需消耗大量酸, 从而产生大量酸性废液废渣, 加大投资成本, 不利于工业化生产。还原焙烧-磁选法中所需还原剂以煤基还原剂和气基还原剂为主, 煤基还原温度较高, 需大量能耗和成本, 不符合国家节能环保可持续发展理念; 气基还原温度相对较低, 但对设备要求较高, 同时会消耗大量天然气等矿产资源; 而生物质能低温热解还原赤泥中的铁矿物, 且其灰分低、储量大、廉价易得, 可实现两大固体废弃物的减量化和资源化。未来赤泥中铁资源回收可关注以下几个方面。

1) 探究节能环保、低成本的废物协同处置工艺, 达到“以废治废”, 效益最大化的目的。赤泥与农林废弃物及其他工业废弃物协同处置是实现赤泥高值化利用的重要途径, 加强探究技术耦合是实现

赤泥产业化处置的重要手段。

2) 加强对生物质热解产气及热量的回收利用, 减少尾气排放及能量损失。

3) 探究尾渣综合利用途径, 将其用于制备土壤改良剂等, 以提高尾渣综合利用率, 实现大宗固废全量化利用, 减少环境污染。

4) 赤泥回收的铁精矿通常铝含量较高, 后续应增强对铁铝矿物的分离研究, 提高铁精矿品位。还应根据生产工艺, 研发新式生产设备, 提高赤泥中铁精矿的分离效率, 实现铁精矿的连续动态化生产, 最终实现赤泥高效、经济回收铁资源的大规模产业化发展。

[参考文献]

- [1] WANG S, JIN H, DENG Y, et al. Comprehensive utilization status of red mud in China: a critical review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 289(11): 125136. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.125136
- [2] 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. ZHAO Zi, ZHAO Aichun, YE Xin, et al. Research progress of red mud in the fields of iron and scandium recycling and building materials[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023(2): 96-103.
- [3] PATIL S V, THORAT B N. Mechanical dewatering of red mud [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 294:

- 121157.
- [4] LIU X, HAN Y, HE F, et al. Characteristic, hazard and iron recovery technology of red mud—A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126542.
- [5] JOSEPH C, TAUFIQ-YAP Y H, KRISHNAN V, et al. Application of modified red mud in environmentally-benign applications: a review paper [J]. *Environmental Engineering Research*, 2019. DOI:10.4491/eer.2019.374.
- [6] LINGXIANG H, CHUNLEI L I, HAIBIN W, et al. Research progress on comprehensive utilization of red mud [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 2009(1): 012021.
- [7] 李帅, 周斌, 刘万超, 等. 赤泥综合利用产业化现状、存在问题及解决方略探讨[J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(5): 32 – 36.
- LI Shuai, ZHOU Bin, LIU Wanchao, et al. Discussion on the current situation, existing problems and solutions of comprehensive utilization of red mud [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(5): 32 – 36.
- [8] 李艳军, 张浩, 韩跃新, 等. 赤泥资源化回收利用研究进展 [J]. *金属矿山*, 2021(4): 1 – 19.
- LI Yanjun, ZHANG Hao, HAN Yuexin, et al. Research progress on resource recycling of red mud [J]. *Metal Mine*, 2021(4): 1 – 19.
- [9] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2021.
- National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. *China Statistical Yearbook* [M]. Beijing: China Statistics Press, 2021.
- [10] 徐文珍, 李灿华, 季洪峰, 等. 赤泥在回收金属和建筑材料领域的研究进展 [J]. *无机盐工业*, 2023, 55(2): 10 – 18, 44.
- XU Wenzhen, LI Canhua, JI Hongfeng, et al. Research progress of red mud in the field of recycled metals and building materials [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023, 55(2): 10 – 18, 44.
- [11] XUE S G, WU Y J, LI Y W, et al. Industrial wastes applications for alkalinity regulation in bauxite residue: a comprehensive review [J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(2): 268 – 288.
- [12] LI X F, ZHANG T A, LV G Z, et al. Summary of research progress on metallurgical utilization technology of red mud [J]. *Minerals*, 2023, 13(6): 737. <https://doi.org/10.3390/min13060737>
- [13] 廖仕臻, 杨金林, 马少健. 赤泥综合利用研究进展 [J]. *矿产保护与利用*, 2019(3): 21 – 27.
- LIAO Shizhen, YANG Jinlin, MA Shaojian. Research progress on comprehensive utilization of red mud [J]. *Mineral Protection and Utilization*, 2019(3): 21 – 27.
- [14] 张乐观, 冯兴华, 肖波. 赤泥在环境治理中的应用研究进展 [J]. *化工环保*, 2010(1): 34 – 37.
- ZHANG Optimism, FENG Xinghua, XIAO Bo. Research progress on application of red mud in environmental governance [J]. *Chemical Environmental Protection*, 2010(1): 34 – 37.
- [15] 耿超, 郭士会, 刘志国, 等. 赤泥资源化综合利用现状及展望 [J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(5): 37 – 45.
- GENG Chao, GUO Shihui, LIU Zhiguo, et al. Status quo and prospect of comprehensive utilization of red mud resources [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(5): 37 – 45.
- [16] 张博. 跨界融合 共创绿色赤泥未来 [J]. *中国有色金属*, 2023(8): 38 – 39.
- ZHANG Bo. Cross-border integration to create a green red mud future [J]. *China Nonferrous Metals*, 2023(8): 38 – 39.
- [17] 葛红林. 加快化解赤泥综合利用的世界性难题 [J]. *资源再生*, 2023, 248(3): 9 – 10.
- GE Honglin. Accelerating the solution of the worldwide problem of comprehensive utilization of red mud [J]. *Resources Recycling*, 2023, 248(3): 9 – 10.
- [18] 姜宇飞, 张鑫, 李小龙, 等. 基于专利文献分析的赤泥处理与利用的技术发展趋势研究 [J]. *轻金属*, 2021(1): 1 – 5.
- JIANG Yufei, ZHANG Xin, Bruce Lee, et al. Research on the technology development trend of red mud treatment and utilization based on patent document analysis [J]. *Light Metals*, 2021(1): 1 – 5.
- [19] 顾汉念, 郭腾飞, 马时成, 等. 赤泥中铁的提取与回收利用研究进展 [J]. *化工进展*, 2018(9): 3599 – 3608.
- GU Hannian, GUO Tengfei, MA Shicheng, et al. Research progress on iron extraction and recycling in red mud [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018(9): 3599 – 3608.
- [20] YANG Y, WANG X, WANG M, et al. Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 239 – 245.
- [21] PEPPER R A, COUPERTHWAITE S J, MILLAR G J. Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si [J]. *Minerals Engineering*, 2016, 99: 8 – 18.
- [22] GAO F, ZHANG J, DENG X, et al. Comprehensive recovery of iron and aluminum from ordinary bayer red mud by reductive sintering-magnetic separation-digesting process [J]. *JOM*, 2019, 71(9): 2936 – 2943.
- [23] WANG K, LIU Y, ZHANG T-A, et al. Investigation of the smelting reduction mechanism and of iron extraction from high-iron red mud [J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(12). DOI 10.1088/2053 – 1591/abd137.
- [24] VALEEV D, ZINOVEEV D, KONDRATIEV A, et al. Reductive smelting of neutralized red mud for iron recovery and produced pig iron for heat-resistant castings [J]. *Metals*, 2019, 10(1). <https://doi.org/10.3390/met10010032>.
- [25] YU J, LI Y, LV Y, et al. Recovery of iron from high-iron red mud using suspension magnetization roasting and magnetic separation [J]. *Minerals Engineering*, 2022, 178. <https://api>.

- semantic scholar.org/CorpusID:245993895.
- [26] LIU X, GAO P, YUAN S, et al. Clean utilization of high-iron red mud by suspension magnetization roasting [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 157: 106553.
- [27] 李恒, 刘晓明, 赵喜彬, 等. 生物质松木锯末中低温还原高铁拜耳法赤泥[J]. *工程科学学报*, 2017(9): 1331-1338.
LI Heng, LIU Xiaoming, ZHAO Xibin, et al. Reduction of high-speed Bayer red mud by high-speed rail with sawdust from biomass pine sawdust[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2017(9): 1331-1338.
- [28] 陈玉海. 一种拜耳法赤泥的处理方法: CN101417261A [P]. 2009-06-17.
CHEN Yuhai. Treatment method of Bayer red mud: CN101417261A [P]. 2009-06-17.
- [29] 张延安, 豆志河, 吕国志, 等. 一种底顶复合吹熔融还原高铁赤泥的综合利用方法: CN113174456A [P]. 2021-07-27.
ZHANG Ting'an, DOU Zhihe, LV Guozhi, et al. Comprehensive utilization method of bottom-top composite blowing melting to reduce high-speed iron red mud: CN113174456A [P]. 2021-07-27.
- [30] 田伟. 一种赤泥综合利用工艺: CN114477808A [P]. 2022-05-13.
TIAN Wei. A comprehensive utilization process of red mud: CN114477808A [P]. 2022-05-13.
- [31] 黎方正, 彭宇. 一种赤泥综合回收有用金属的方法: CN107058744A [P]. 2017-08-18.
LI Fangzheng, PENG Yu. A method for comprehensive recovery of useful metals from red mud: CN107058744A [P]. 2017-08-18.
- [32] 刘步有. 赤泥磁化焙烧综合利用系统: CN209161850U [P]. 2019-07-26.
LIU Buyou. Comprehensive utilization system of red mud magnetization roasting: CN209161850U [P]. 2019-07-26.
- [33] 刘步有. 一种赤泥热解还原综合利用系统: CN211497686U [P]. 2020-09-15.
LIU Buyou. A comprehensive utilization system for red mud pyrolysis reduction: CN211497686U [P]. 2020-09-15.
- [34] 刘俊星, 王志, 刘涛, 等. 一种赤泥流化床法生产铁精粉的工艺: CN110004263A [P]. 2019-07-12.
LIU Junxing, WANG Zhi, LIU Tao, et al. Process for producing iron concentrate powder by red mud fluidized bed method: CN110004263A [P]. 2019-07-12.
- [35] 陈湘清, 吕天宝, 谢武明, 等. 一种高铁低硅赤泥综合利用方法: CN112808755A [P]. 2021-05-18.
CHEN Xiangqing, LV Tianbao, XIE Wuming, et al. A comprehensive utilization method of high iron and low silica red mud: CN112808755A [P]. 2021-05-18.
- [36] 刘步有. 一种赤泥提铁工艺: CN114686680A [P]. 2022-07-01.
LIU Buyou. A kind of red mud iron extraction process: CN114686680A [P]. 2022-07-01.
- [37] 张立强, 周晓涵, 王涛, 等. 一种生物质热解协同赤泥还原的系统及工艺: CN114940914A [P]. 2022-08-26.
ZHANG Liqiang, ZHOU Xiaohan, WANG Tao, et al. System and process of biomass pyrolysis and red mud reduction: CN114940914A [P]. 2022-08-26.
- [38] 刘晓明, 李恒, 张娜, 等. 生物质还原赤泥中氧化铁同步提高无机组分活性的方法: CN107311479A [P]. 2017-11-03.
LIU Xiaoming, LI Heng, ZHANG Na, et al. Method for synchronously improving the activity of inorganic components in reducing iron oxide in red mud from biomass: CN107311479A [P]. 2017-11-03.
- [39] 邹帅, 窦明远, 杨靖, 等. 利用赤泥固碳脱碱回收氧化铁的装置和方法: CN115231785A [P]. 2022-10-25.
ZOU Shuai, DOU Mingyuan, YANG Jing, et al. Device and method for recovering iron oxide by carbon sequestration and dealcalizing of red mud: CN115231785A [P]. 2022-10-25.
- [40] 钟宏, 武芳芳, 王帅, 等. 一种对赤泥进行磁化焙烧#磁选的方法: CN106540801A [P]. 2017-03-29.
ZHONG Hong, WU Fangfang, WANG Shuai, et al. Method for magnetizing and roasting red mud # magnetic separation: CN106540801A [P]. 2017-03-29.
- [41] YU J, GUO Q, GONG Y, et al. A review of the effects of alkali and alkaline earth metal species on biomass gasification [J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 214.
- [42] LIU J, HUANG S, CHEN K, et al. Preparation of biochar from food waste digestate: Pyrolysis behavior and product properties [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122841.
- [43] 彭昌盛, 魏茜茜, 赵婷婷, 等. 太阳能热解技术制备生物炭的研究进展[J]. *现代化工*, 2022(2): 61-67.
PENG Changsheng, WEI Qianqian, ZHAO Tingting, et al. Research progress on preparation of biochar by solar pyrolysis technology [J]. *Modern Chemical Industry*, 2022(2): 61-67.
- [44] MAYYAS M, NEKOU EI R K, SAHAJWALLA V. Valorization of lignin biomass as a carbon feedstock in steel industry: Iron oxide reduction, steel carburizing and slag foaming [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 219: 971-980.
- [45] LIU X, RONG R, DAI M, et al. Preparation of red mud-based zero-valent iron materials by biomass pyrolysis reduction: Reduction mechanism and application study [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 864: 160907.
- [46] 郝以党, 吴龙, 沈平, 等. 拜耳法赤泥精细还原实验研究[J]. *环境工程*, 2015(1): 105-108.
HAO Yidang, WU Long, SHEN Ping, et al. Experimental study on fine reduction of Baierfa red mud [J]. *Environmental Engineering*, 2015(1): 105-108.
- [47] 胡超杰. 赤泥磁化焙烧回收铁的理论研究[学位论文][D]. 武汉; 武汉工程大学, 2022.

- HU Chaojie. Theoretical study on recovery of iron by magnetization of red mud [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2022.
- [48] CHEN H, ZHENG Z, CHEN Z, et al. Multistep reduction kinetics of fine iron ore with carbon monoxide in a micro fluidized bed reaction analyzer [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(2): 841–852.
- [49] 龙鹤. 氢气直接还原竖炉内气固反应及运动行为研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2017.
- LONG Hu. Study on gas-solid reaction and motion behavior in hydrogen direct reduction shaft furnace [D]. Yanshan University, 2017.
- [50] 赵明瑞, 刘海波, 陈天虎, 等. 氢气还原富铁矿石制备零价铁富集磷[J]. 矿物学报, 2021(6): 685–696.
- ZHAO Mingrui, LIU Haibo, CHEN Tianhu, et al. Preparation of zero-valent iron-enriched phosphorus from iron-rich ore by hydrogen reduction [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2021(6): 685–696.
- [51] 张怿, 金保昇, 王晓佳, 等. 铁矿石载氧体甲烷还原热重动力学分析[J]. 电力建设, 2013(6): 7–10.
- ZHANG Yi, JIN Baosheng, WANG Xiaojia, et al. Thermogravimetric analysis of methane reduction of oxygen-loaded gas in iron ore [J]. Electric Power Construction, 2013(6): 7–10.
- [52] MONAZAM E R, BREAUULT R W, SIRIWARDANE R, et al. Kinetics of the reduction of hematite (Fe_2O_3) by methane (CH_4) during chemical looping combustion: A global mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 478–487.
- [53] ABD RASHID R Z, MOHD. SALLEH H, ANI M H, et al. Reduction of low grade iron ore pellet using palm kernel shell [J]. Renewable Energy, 2014, 63: 617–623.

Research progress on iron recovery from red mud

SUN Taotao¹, RONG Rong², HONG Yajun¹, ZHU Meiqing¹, PENG Changsheng^{1,2}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The stockpile of red mud in China has exceeded 1 billion tons, and the main type of red mud is Bayer method red mud, which contains iron up to 30% or more, and is an iron resource with high economic value. The current method of recovering iron resources in red mud is mainly high-temperature reduction roasting-magnetic separation, with solid carbon-based reductant and gas-based reductant as the main reductant, which requires a large amount of energy consumption and cost. China is a large agricultural country, the annual output of the main crop residues is 700 million t. These biomasses have the advantages of carbon neutrality, high reactivity, low ash content, high storage capacity, renewable, etc., and the pyrolysis temperature is much lower than the solid carbonaceous reductant, and the temperature of its reduction of trivalent iron is only 300 ~ 800 °C, which belongs to the low-temperature pyrolysis, so that the use of biomass reduction roasting of red mud can greatly reduce the energy consumption and cost. This paper focuses on the comparison of the parameters of trivalent iron reduction by solid carbonaceous reductant, gas-based reductant and biomass reductant, and elaborates in detail the pyrolysis process of biomass and the mechanism of reducing Fe_2O_3 in red mud, and concludes that the biomass reduction roasting-magnetic separation technology can realize the reduction and high-value utilization of solid wastes, such as red mud and agricultural straw, and has very high economic value and environmental benefits. Finally, the following suggestions are made for the future study of iron resource recovery in red mud: to strengthen the exploration of technology coupling to achieve the industrialized disposal of red mud; to recycle the gas and heat produced by the pyrolysis of biomass; to explore the ways to comprehensively utilize the tailing slag; and to enhance the research on the separation of iron and aluminum minerals in order to achieve the continuous and dynamic production of iron ore concentrates.

Key words: red mud; biomass; low-temperature pyrolysis; low-temperature reduction; high-value utilization; iron resource recovery; agricultural straw; solid waste co-processing