

引文格式:雷二帅,金会心,王尚杰夫,等. 赤泥、粉煤灰、磷石膏协同高温烧结回收铁铝试验研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(4): 94-103.

LEI Ershuai, JIN Huixin, WANG Shangjiefu, et al. Experimental study on recovery of iron and aluminum from red mud, fly ash and phosphogypsum by high temperature sintering[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(4): 94-103.

赤泥、粉煤灰、磷石膏协同高温烧结回收铁铝试验研究

雷二帅, 金会心, 王尚杰夫, 王正兴, 顾 炜

(贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550000)

[摘要] 赤泥(RM)、粉煤灰(FA)、磷石膏(PG)这3种固废具有产生量大、利用率低的特点,长期堆存会对水资源、土壤、空气等产生严重影响。本文提出用磷石膏代替碱石灰CaO,采用高温烧结-碱浸提铝-磁选提铁工艺协同处理3种固废回收铝、铁,并考察烧结工序工艺条件对铝、铁回收率的影响,得到以下主要结论。在烧结温度1100℃、保温时间30min、钙比2.0条件下,铁回收率达到79.2%、铁品位达到74.5%、铝溶出率达到75.9%;升高烧结温度有利于铁、铝回收,但温度高于1100℃时熟料会出现粘黏阻碍铝的溶出;保温时间对铝铁回收影响较少;CaO与Na₂CO₃有助于激活粉煤灰中莫来石的活性,提高铝回收率;磷石膏添加过量时高温下会生成Fe₃Ti₃O₁₀、Ca₃Fe₁₅O₂₅,导致铁品位和铁回收率降低。采用本试验工艺,每消纳1t赤泥、0.5t粉煤灰、1.5t磷石膏,可回收75.9%的铝和0.3t铁精矿,而且生产中可实现碱循环,同时生成的2CaO·SiO₂可用来制备硫铝酸盐水泥,整个工艺流程实现了3种固废绿色协同消纳,有效实现了资源的综合利用。

[关键词] 赤泥;磷石膏;粉煤灰;协同消纳;铝铁回收;高温烧结-碱浸提铝-磁选提铁;资源利用

[中图分类号] TF09; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)04-0094-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.04.011

赤泥(RM)、粉煤灰(FA)、磷石膏(PG)分别是生产氧化铝、燃煤火力发电及磷酸过程中产生的固体废渣,这3种固废均存在产生量大、利用率低的特点,且主要以堆存的形式处理,对水资源、土壤、空气等环境产生严重的影响^[1-4]。目前关于3种固废综合利用方面的研究主要集中在建筑材料、路基填充、土壤改良、陶瓷、吸附剂和金属回收领域^[5-18],但大多都是单一固废利用或2种固废联合利用^[19-20],关于3种固废协同利用的研究报道较少。

赤泥是碱性渣,主要化学成分有Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、Na₂O、TiO₂、CaO等,其特点是铝硅比较低

(A/S=1.4)。粉煤灰的主要化学成分与赤泥有一定相似性,也含有Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、CaO等,高铝粉煤灰的A/S可达到1以上。磷石膏是酸性渣,主要化学成分含有CaO和SO₃。因此本研究利用赤泥的碱性、粉煤灰与赤泥组分的相似性以及磷石膏的酸性,将3种固废协同利用回收其主要组分Fe₂O₃、Al₂O₃。目前针对于铝硅比较低的铝土矿生产氧化铝有成熟的碱石灰烧结法工艺,在该工艺中需要加入大量CaO,而磷石膏在高温下可分解生成CaO。因此赤泥、粉煤灰采用高温烧结法回收铝铁过程,可用磷石膏代替CaO的添加,来实现3种固废的大宗消耗,并达到以废治废的目的,同时实现3种工业固废综合回收铝、铁。基于此,本文针对赤泥、粉煤灰、磷石膏3种固废协同利用,提出了高温烧结-碱浸提铝-磁选提铁的研究方案。考察了烧结温度、钙比、保温时间因素对铝、铁回收效果的影响,并针对烧结熟料、浸出渣、磁选产物进行了物相组成、微观形貌分析,解释影响铝、铁回收效果的主要原因。

[收稿日期] 2023-12-16

[第一作者] 雷二帅(1996—),男,山西临汾人,硕士,研究方向为资源综合利用、轻金属冶金。

[通信作者] 金会心(1972—),女,贵州贵阳人,博士,教授,研究方向为资源综合利用、轻金属冶金、稀有金属冶金、清洁能源。

1 试验原料和研究方法

1.1 试验原料

本试验所用赤泥与磷石膏来自于我国贵州省遵义市,粉煤灰来自于我国内蒙古地区的高铝粉煤灰。原料用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定,化学成分及

含量如表 1 所示。由表 1 可知,赤泥中 Fe_2O_3 含量较高,为 37.70%, Al_2O_3 含量为 23.89%, SiO_2 含量为 19.81%。粉煤灰主要成分有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO ,其中 Al_2O_3 含量为 60.68%。用 X 射线衍射(XRD)分析测定 3 种原料物相组成,结果如图 1 所示。

表 1 试验原料的化学成分组成

Table 1 Experiment the chemical composition of raw materials

分析样	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	TiO_2	CaO	SO_3	K_2O	MgO	P_2O_5	其他
赤泥	37.7	23.89	19.81	9.28	4.49	2.04	0.89	0.50	0.15	—	1.25
粉煤灰	2.27	60.68	27.70	—	2.51	3.90	1.32	—	—	—	1.62
磷石膏	—	—	2.27	—	—	39.58	55.80	—	—	1.32	1.03

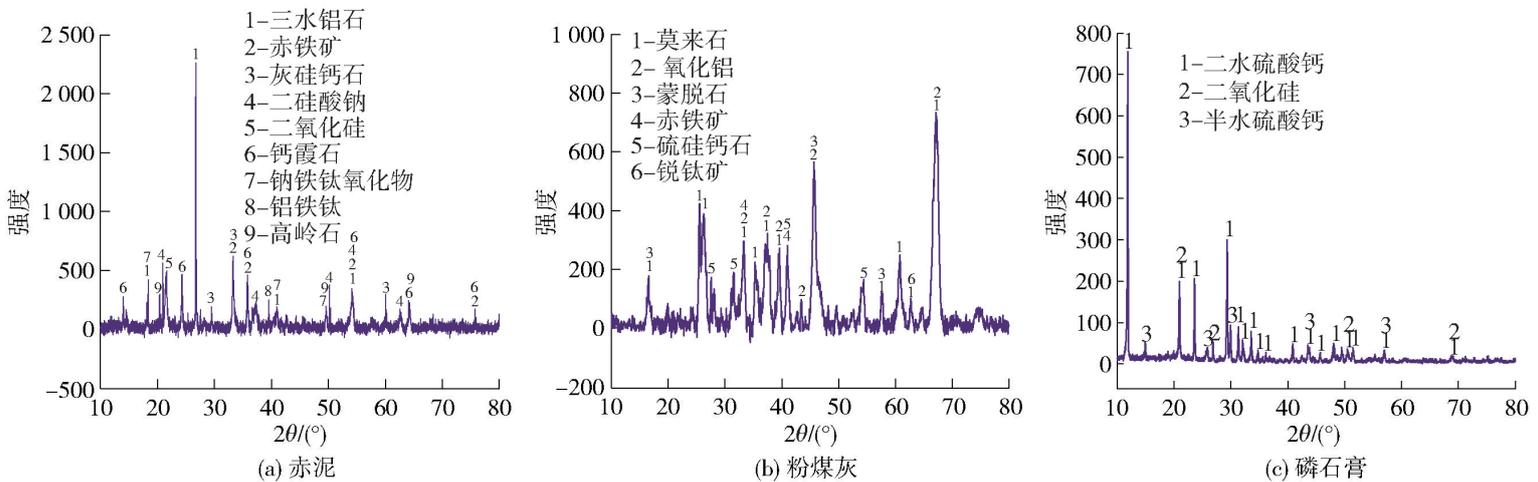


图 1 试验原料 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of experimental raw material

1.2 试验仪器及设备

试验用到的仪器包括:SHB-III S 循环水式多用真空泵,ZNCL-GS130 * 70 油浴锅,XCGS-Q50 磁选机,3MZ-100 密封式制样盘磨粉机,恒温鼓风干燥箱,YFX12/13Q-YC 马弗炉,FA6103C II 级电子天平等。KSS-1700 °C 型真空管式炉(洛阳鲁威窑炉)用于对配比物料进行氮气保护高温烧结;X 荧光光谱仪器(荷兰 Zetium)用于对各种原物料进行化学成分及含量测定;X 射线衍射分析仪(德国 D8 Advance)用于对产物进行物相组成分析;扫描电镜(德国 ZEISS Gemini)用于观察目标产物的外观形貌特征。

1.3 试验方法

本试验整体分为物料配比、高温焙烧、碱浸提铝、磁选提铁等 4 个阶段。首先进行原料预处理:将赤泥、粉煤灰、磷石膏进行 80 °C 烘干 12 h 脱去表面

水分,再用盘磨机研磨后进行 200 目(74 μm) 网筛筛选,最后存入干燥皿中干燥保存备用;利用 XRF 测定三种原料的化学组分含量;通过计算,取 RM 与 FA 质量比 2:1 作为固定值,固定试验样品中 Fe_2O_3 的总含量;根据碱石灰烧结法理论体系 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$ 反应中 Fe_2O_3 与 C 的摩尔比 1:3、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ 反应中 Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比 1:1、 $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 中 CaO 与 SiO_2 的摩尔比为 2:1 为理论值,为保证本研究整个反应体系能够充分生成 Fe 物相,同时考虑磷石膏的碳热分解对 C 的消耗和工艺流程中碱的损耗,将 1.5 倍理论碳比设置为 4.5 作为固定值固定碳质还原剂的添加量,碱比以 1.4 为固定值固定碱性调控剂的添加量,设置钙比(1.8、1.9、2.0、2.1、2.2)为梯度考察对铝、铁回收影响效果。钙比表征为 CaSO_4 加入量,加 CaSO_4 的目的是在烧结过程中取

代 CaO,使其与硅质矿物反应生成不溶性硅酸钙,从而在碱浸过程中实现可溶性物质和不溶性物质的有效分离。钙比也影响 PG 的使用量。将计算后所有样品和添加剂混合均匀,装入 100 mm × 40 mm × 20 mm 的刚玉坩埚中,放入真空管式炉预先以 600 mL/min 的速率通入氮气 10 min 充分排出炉管内空气,再启动烧结控制程序并持续通入氮气直至烧结结束。通过控制单一变量研究最佳试验条件。

控制真空管炉以 3 °C/min 升温至 500 °C,再以 5 °C/min 升温至预定温度(800 °C、900 °C、1 000 °C、1 100 °C、1 200 °C),经过一系列不同保温时间(10

min、20 min、30 min、40 min、50 min),再以 5 °C/min 降温到 500 °C,冷却至室温,然后取出烧结后样品用盘磨机研磨 1 min。随后加入碱液 60 g/L(碳碱 12 g/L,苛碱 48 g/L),90 °C 恒温浸出 20 min,过滤干燥浸出渣,进行磁选。最后对熟料、浸出渣和磁选渣进行 Al 和 Fe 的化学检测、物相分析、形貌分析。本研究探讨了不同条件对 RM、FA、PG 三种不同类型固体废物综合回收 Al、Fe 的影响,并通过温度、保温时间、钙比梯度试验,确定了理想工艺条件。具体流程如图 2 所示。

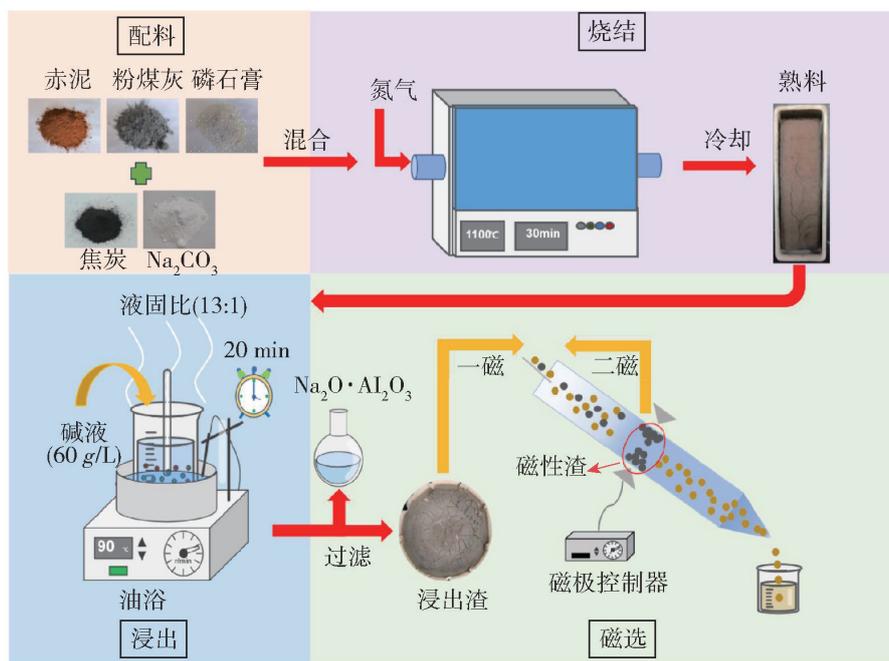


图 2 试验工艺流程

Fig. 2 Experiment process flow

2 定义与计算方法

1) 钙比定义:混合生料中 CaO 和 SiO₂ 的摩尔量之比,计算公式见式(1)。

$$G_{\text{比}} = \frac{n_{\text{CaO}}}{n_{\text{SiO}_2}} \quad (1)$$

式中: n_{CaO} 为需要的 CaO 摩尔量, mol; n_{SiO_2} 为赤泥和粉煤灰中 SiO₂ 的摩尔量, mol。

2) 碳比定义:添加的碳质还原剂与赤泥和粉煤灰中的 Fe₂O₃ 的摩尔量之比,计算公式见式(2)。

$$C_{\text{比}} = \frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad (2)$$

式中: $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 为赤泥和粉煤灰中的总 Fe₂O₃ 的摩尔量, mol; n_{C} 为需要添加碳质还原剂的摩尔量, mol。

3) 碱比定义:配备原料过程添加无水 Na₂CO₃ 后所有生料中含有的 Na₂O 和所有生料中 Al₂O₃ + Fe₂O₃ 的摩尔量之比,计算式见式(3)。

$$J_{\text{比}} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{O}}}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3} + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad (3)$$

式中: $n_{\text{Na}_2\text{O}}$ 为加入无水 Na₂CO₃ 后总 Na₂O 的摩尔量, mol; $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为赤泥和粉煤灰中总 Al₂O₃ 的摩尔量, mol; $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 为赤泥和粉煤灰中总 Fe₂O₃ 的摩尔量, mol。

4) 铁回收率定义:第二次磁选后得到的磁性样品中全铁质量与烧结后所有熟料中全铁质量的比值,计算式见式(4)。

$$\rho_{\text{Fe}} = \frac{M_2 \times \omega_2}{M_s \times \omega_s} \times 100\% \quad (4)$$

式中: M_2 为第二次磁选得到的磁性物料质量, g; ω_2 为得到磁性物料的全铁质量分数, %; M_s 为焙烧后所有熟料的质量, g; ω_s 为焙烧后熟料的全铁质量分数, %。

5) 铝溶出率定义: 焙烧后的熟料经过碱液浸出溶于液体的 Al_2O_3 质量分数与焙烧后熟料中 Al_2O_3 质量分数的比值, 计算式见(5)。

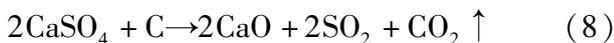
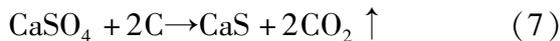
$$\rho_{\text{Al}} = \frac{M_s \times \omega_s - M_j \times \omega_j}{M_s \times \omega_s} \times 100\% \quad (5)$$

式中: M_s 为焙烧后熟料的质量, g; M_j 为碱液浸出后得到浸出渣的质量, g; ω_s 为焙烧后熟料中 Al_2O_3 的全铝质量分数, %; ω_j 为碱液浸出后得到浸出渣中 Al_2O_3 的全铝质量分数, %。

3 结果与讨论

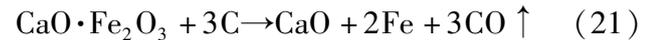
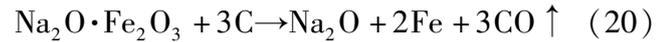
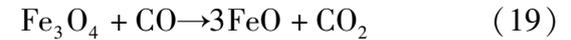
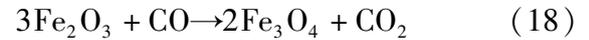
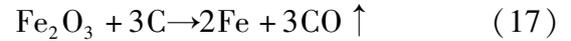
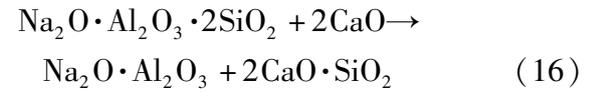
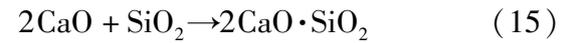
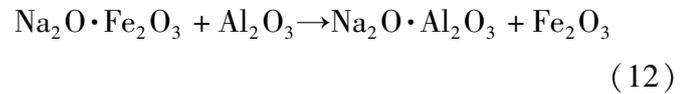
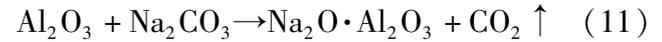
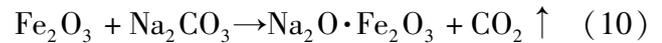
3.1 热力学分析

磷石膏主要由 $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 物相组成, 具有稳定的化学性质, 纯磷石膏只有在 1 400 °C 以上的高温环境下才有可能发生分解反应。碳质还原剂可以大大降低磷石膏分解温度, 如图 3(a) 所示。500 °C 时, CaSO_4 开始分解生成 CaS ; 800 °C 时, CaSO_4 在还原剂的作用下生成 CaO ; 当温度持续升高至 1 100 °C 时, CaS 与 CaSO_4 可生成 CaO ^[21-22], 为碱石灰烧结法过程提供足量的 CaO 。涉及主要化学反应见式(6)~(9)。



赤泥、粉煤灰中的主要含铁物相是 Fe_2O_3 , 在碳质还原剂的调控下, 含铁物相会随温度变化, 如图 3(b) 所示。600 °C 以上时, Fe_2O_3 与碳质还原剂开始生成 Fe 和 CO , 同时有一部分 Fe_2O_3 与 CO 反应生成 Fe_3O_4 ; 高于 700 °C 时, Fe_3O_4 与 CO 反应生成 FeO , FeO 又与还原剂生成 Fe 。同时, 物料中的 Al_2O_3 和 SiO_2 会抢占 FeO 生成 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, 抑制 FeO 与 CO 生成 Fe ; 而 Na_2CO_3 的加入使 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 与 Na_2O 发生置换反应, 分别生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, 可将 FeO 释放出来继续与还原剂生成 Fe , 如图 3(c) 所示。钙硅酸盐烧结反应见式(10)~(16)。 Fe_2O_3 极易与碱性调控剂形成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 相, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 C 再次反应生成

Na_2O 。由于 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 更容易被 C 还原^[23], 所以高温过程持续一段时间后大量的 Fe_2O_3 被还原。控制不同温度和气氛可以控制还原产物类型^[19]。含铁相还原涉及反应见式(17)~(23)。



3.2 温度对铝铁回收的影响

在三种固废综合利用的体系当中, 温度具有至关重要的作用。烧结过程中还原剂 C 会形成气态, 碱性调控剂 Na_2CO_3 会转化成液态与固废中的矿物发生反应。烧结温度过低时不能使铁氧化物还原生成 Fe , 影响铁回收率及铁品位; 焙烧温度过高时, 反应过程中会形成大量的液相填充矿物之间的空隙最终形成致密的坚硬块状形态, 铝相会被坚硬的钙硅渣包覆, 在碱浸提铝过程中抑制铝相溶出。

为了探求温度变化对铝铁回收的影响, 对得到的所有过程产物进行化学分析, 结果如图 4(a) 所示。可以看出铁回收率、铁品位和铝溶出率整体呈先增后降的趋势。800 °C 时铝溶出率为 51.83%, 1 100 °C 时达到 75.46%, 在 1 200 °C 时又大幅度下降到 46.6%; 800 °C 时铁回收率为 30.28%, 1 100 °C 时提升至 77.31%, 在 1 200 °C 时有小幅度下降。综合考虑, 选用 1 100 °C 为最佳烧结温度条件。为探求温度影响铝、铁回收的原因, 对各个温度下的烧结熟料、浸出样品进行 XRD 图谱分析, 如图 4(b)、(d) 所示。

赤泥、磷石膏中富含 SiO_2 , 高铝粉煤灰中的铝大多是活性低的莫来石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 加入

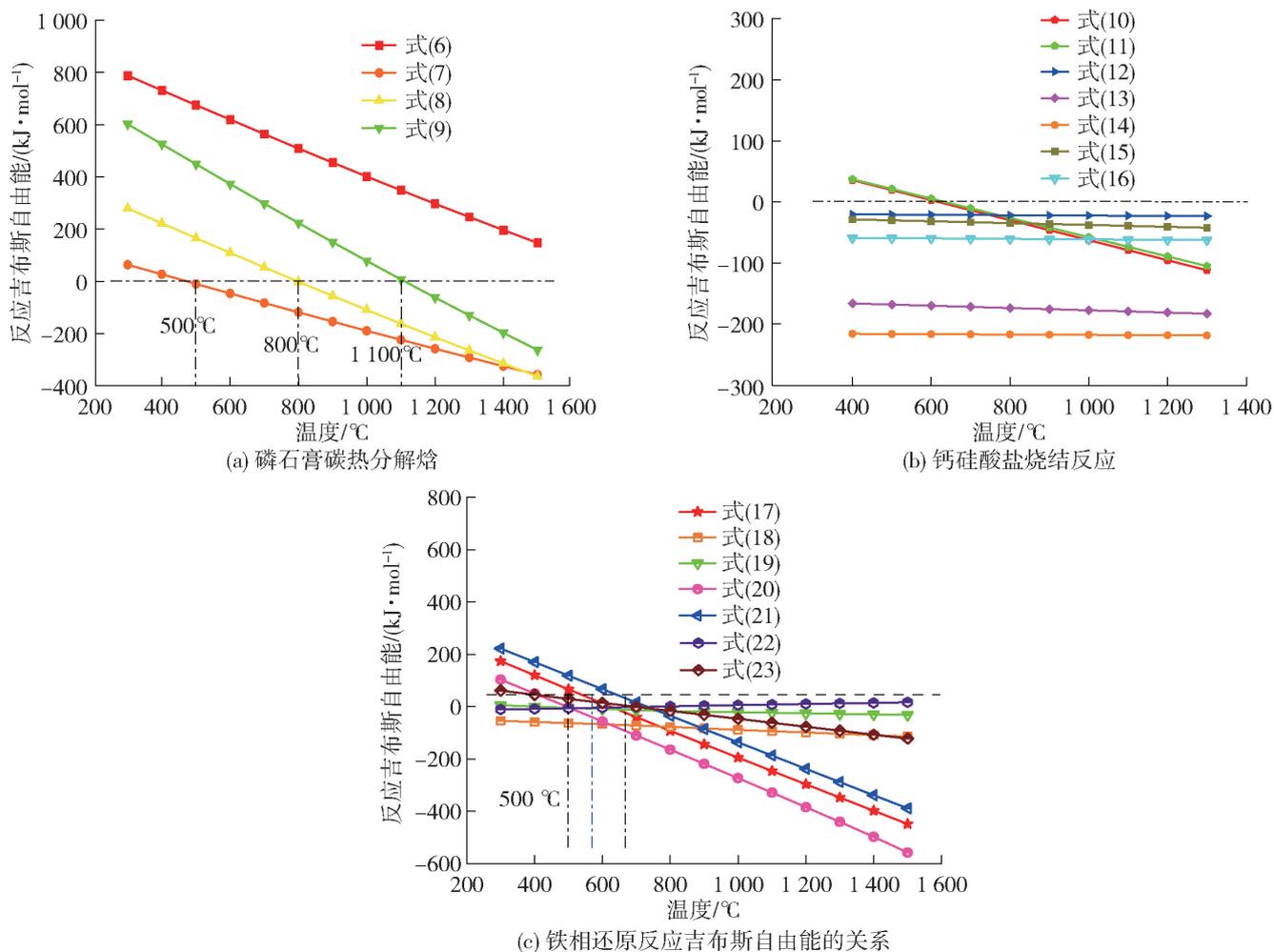
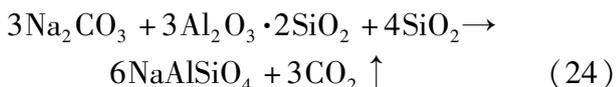


图3 协同高温烧结热力学分析

Fig. 3 Thermodynamic analysis of collaborative high temperature sintering

Na₂CO₃ 可以促进莫来石分解^[24], 在 800 ~ 900 °C 时形成 NaAlSiO₄, 反应式见式(24)。



800 °C 时, 由于温度过低反应式(24) 不能充分反应, 随着温度升高, 有大量 NaAlSiO₄ 生成, 从图 4 (b) 可以看出, 随着温度的升高铝相峰逐渐增强, 结合热力学计算可知, 在反应体系当中赤泥和粉煤灰中的 Fe₂O₃ 与 Na₂CO₃ 先反应生成铁酸钠相(图 3 (a)); 在高温状态下, 铁酸钠与 Al₂O₃ 置换出铝酸钠相, 因此导致温度升高, 铝溶出率有所上升。固-固反应速度会随着温度的升高而加快, Na₂CO₃ 在 851 °C 下会形成液相, 为离子的转移提供更快捷的通道; 当温度升高至 1 200 °C 时, 有大量的液相出现, 堵塞物料间的孔隙, 物料烧结完成冷却后会形成质地坚硬的块状态, 阻止碱液浸出过程中铝物相溶解, 导致 1 200 °C 下铝回收率明显下降, 该结论可从图 4(a)、(d) 对比看出。

铁还原体系中反应(18) 在 300 ~ 400 °C 发生, 大

于 800 °C 时反应(19)、(22) 才会发生, 在 800 °C 时最终含铁物相以 Fe₃O₄ 为主。由图 4 (b) 的方框局部放大图图 (c) 所示, 在 800 °C 时含铁物相主要由 Fe₃O₄ 和铁钙氧化物组成, 强度峰较低, 导致铁回收, 铁品位较低。

随着温度的不断升高, 反应(19)、(22) 更加充分, Fe₃O₄ 及铁和钙的氧化物逐渐消失, 同时出现了一定量的铁和硫的氧化物。随着 Fe₃O₄ 相的逐渐消失, Fe 相出现并逐渐增强。铁物相在不同温度下的 XRD 变化如图 4(b) 所示。

800 °C 和 1 100 °C 下磁性样品的 SEM 图谱如图 5 所示。在 800 °C 时, 磁性样品的磁性颗粒凝聚较少, 形状不规则(图 5 (a))。大多数磁性样品以小颗粒的形式分散, 导致铁品位较低; 从局部放大图(图 5(b)) 可看出, 样品由嵌入的大量不规则小磁性颗粒聚集而成, 结合 EDS (图 5(c)) 可知, 细小颗粒为钙硅氧化物, 导致含铁相难以与其他渣相分离, 使铁回收率低, 这也表明在 800 °C 时, 碱性浸出过程只能溶解少量铝, 铝回收率很低。从 1 100 °C

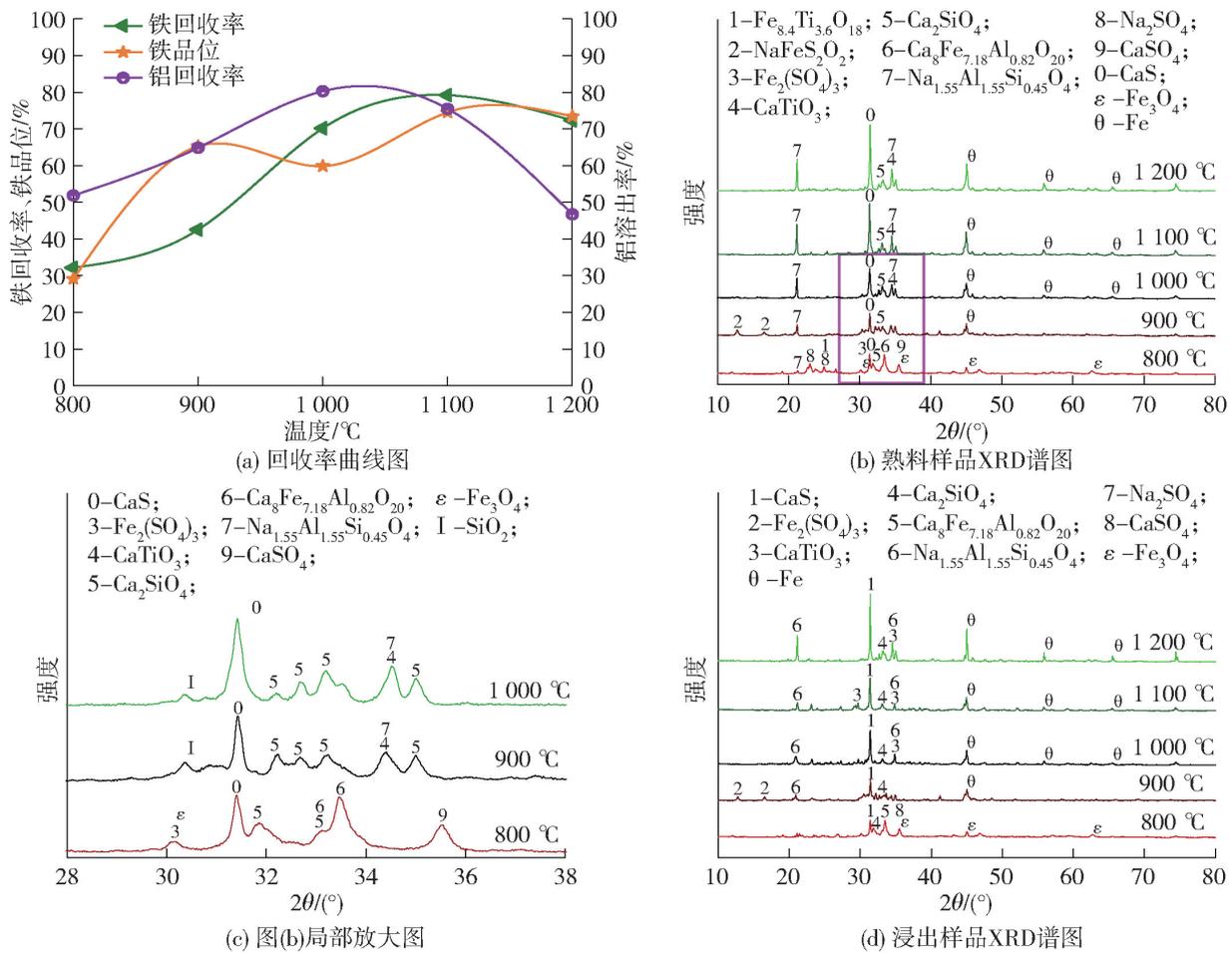
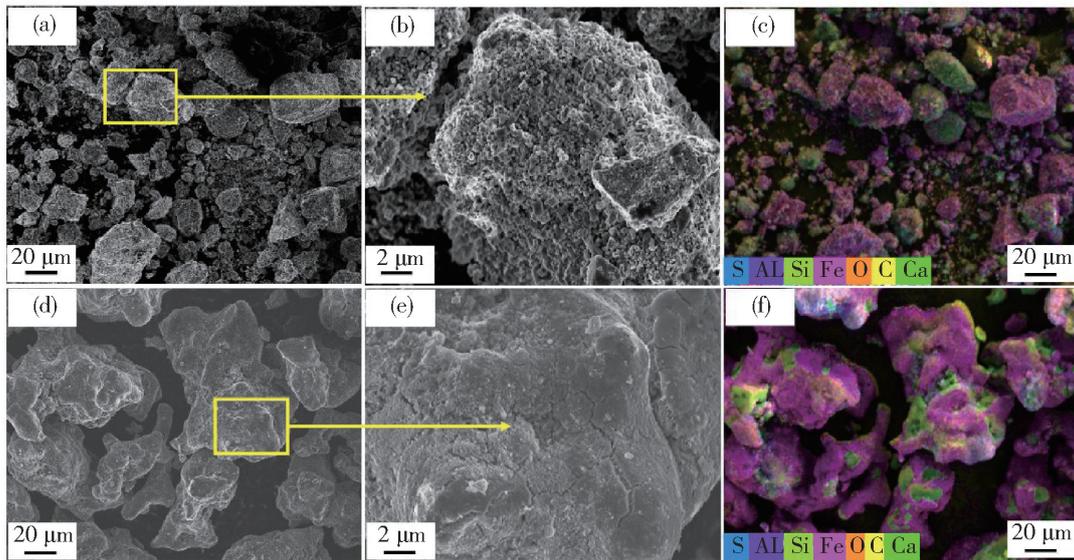


图4 不同温度下的回收率曲线,熟料样品和浸出样品的 XRD 谱图

Fig. 4 Recovery curves at different temperatures, XRD pattern of clinker sample and leaching sample



(a) 800 °C SEM图; (b) 800 °C的局部放大图; (c) 800 °C EDS图;
(d) 1100 °C SEM图; (e) 1100 °C局部放大图; (f) 1100 °C EDS图

图5 800 °C和1100 °C下磁性样品的 SEM-EDS 图

Fig. 5 SEM-EDS of magnetic samples at 800 °C and 1100 °C

磁性样品 SEM 图(图 5 (d))可以看出,生成的磁性颗粒大小相等,具有良好的聚集性,几乎没有分散的小磁性颗粒;从图 5 (e)中可以清楚地看到,铁颗粒尺寸大,表面光滑,钙氧化物以附着物的形式与磁

性颗粒结合,易于与非磁性样品分离,因此铁品位和铁回收率明显提高。

3.3 保温时间对铝铁回收的影响

保温时间是保证高温环境下物料能否充分反

应的重要因素,保温时间过短会使物料之间反应不完全,保温时间过长会使大量液相出现,导致物料过度粘黏形成质地坚硬的块状,难以研磨,影响回收指标。由图 6(a)可以看出,随着保温时间的延长铁品位持续升高,在保温时间 50 min 时铁品位出现 1.18% 的微量下降。铝和铁的回收率呈规律性先增后降趋势,在保温时间 30 min 时,铝、铁

回收指标分别为 74.49%、76.4%,达到最优效果;保温 50 min 后,铁和铝的回收率均有明显下降。较长的保温时间减少了铝和铁的回收,同时也消耗了更多的能源,因此,确定 30 min 为最佳保温时间。为了探求保温时间对铝铁回收的影响,对不同保温时间下的烧熟料进行 XRD 图谱分析,结果如图 6(b)所示。

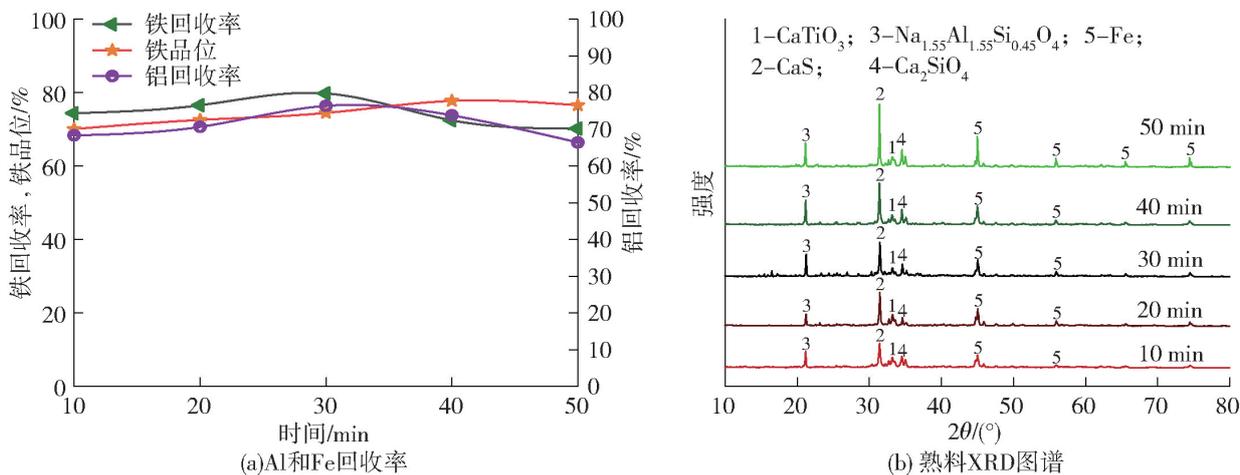


图 6 不同保温时间下 Al 和 Fe 回收率曲线及熟料 XRD 图谱

Fig. 6 Al and Fe recovery curves (a) and XRD patterns of clinker (b) with different holding times

从图 6(b)可以明显看出,不同保温时间的最终产物都为 CaTiO₃、CaS、Na_{1.55}Al_{1.55}Si_{0.45}O₄、Ca₂SiO₄、Fe,只是物相峰强不同,证明整个体系在 1 100 °C 时保温 10~50 min 都可以充分反应。保温时间增加含铝相 Na_{1.55}Al_{1.55}Si_{0.45}O₄峰逐渐增强,保温 50 min 铝相峰有少量降低。图 7 为 5 种保温时间的熟料样品图和 30 min 与 50 min 下的熟料、浸出样品 SEM 对比图,从图 7(a)~(e)可以明显看出,随着保温时间的增加,形成过烧状态,此时熟料的体积逐渐缩小,样品收缩强度增加、质地紧实、密度变大,保温 40 min 和 50 min 时的熟料尤为明显。通过图 7(f)和(g)对比可见,保温 50 min 熟料表面颗粒光滑圆润、似物质融化冷却后形成粘黏凝结成块状态;保温 30 min 熟料颗粒棱角分明,以不同大小块状相贴合分布,大颗粒表面明显由较多小颗粒附着。对该两种熟料样品进行相同时间的研磨破碎,与保温 30 min 熟料相比,保温 50 min 熟料不能充分破坏粘黏凝结成块状态,这会导致保温 50 min 熟料在碱液浸出过程中铝相的溶解度减弱,最终使得铝回收率下降。同样对比图 7(h)和(i)可知,保温 50 min 浸出样品颗粒体积远大于 30 min 浸出样品,在磁选过程中非磁性物质会过多的与铁相粘黏被磁极吸附,

最终使得铁品位、铁回收率下降。

3.4 钙比对铝铁回收的影响

从图 8(a)可以看出,钙比为 1.8 和 2.0 时,铝的回收率分别为 53.42% 和 75.9%。主要原因是磷石膏添加量过少时,高温状态下不能生成足量的 CaO 与硅酸盐生成硅酸钙^[25-26],随着钙比增加,足够 CaO 可以促进物料中钙硅元素的结合形成不溶于碱液的硅酸钙,使得在碱液浸出过程当中有效分离钙硅渣,提高铝回收率。而铁回收率、铁品位随着钙比的增加呈先增后降的趋势。图 8(b)为不同钙比的熟料 XRD 图,结果表明不同钙比烧熟后熟料含铝物相均为 Na_{1.55}Al_{1.55}Si_{0.45}O₄,在钙比为 2.1、2.2 时,由于磷石膏添加量增大,高温下铁物相主要是 Fe₃Ti₃O₁₀、Ca₃Fe₁₅O₂₅,导致铁品位和铁回收率降低。

图 9 为钙比 1.8 和 2.0 的磁性物料 SEM-EDS 对比图。钙比 1.8(图(a))熟料团聚不均匀,因为磷石膏的添加量不足以生成足够的 CaO,大量的硅酸盐保持原状;随着钙比增加,足量 CaO 与硅酸盐生成不溶于碱液的硅酸钙,冷却后呈现均匀分布的颗粒状,如钙比 2.0(图(e))所示。对比浸出渣 SEM(图(b))、(图(f))可知,钙比过低,铝物相与钙硅渣镶嵌形成大块团聚不利于铝物相的溶出;对比磁

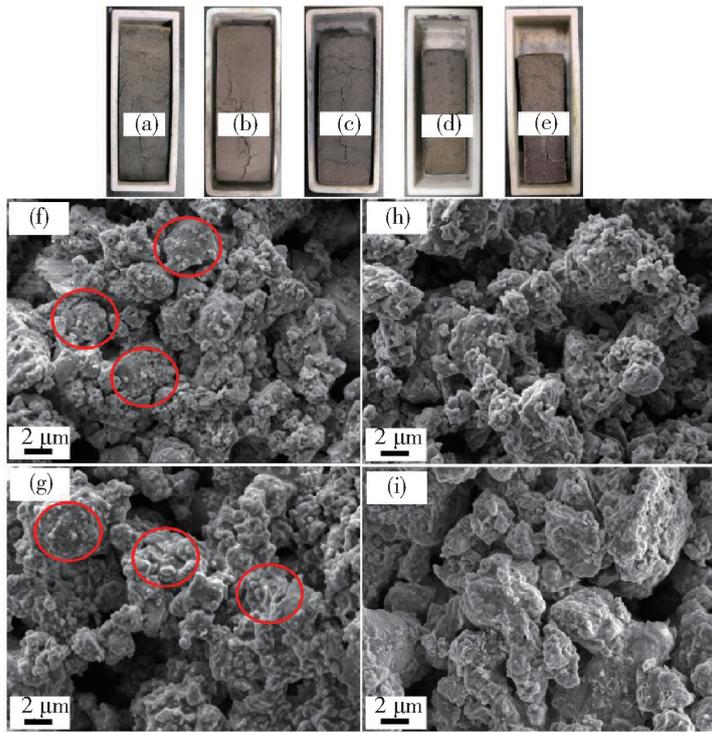


图7 不同保温时间熟料样品外貌及熟料和浸出样品 SEM 图

Fig. 7 Clinker sample appearance and SEM patterns of clinker and leaching sample at different holding time

性物料(图(c))、(图(g))结合 EDS 图谱可以明显看出,钙比的增加有助于铁的团聚,提高铁品位、铁回收率。

3.5 RM + PG 与 RM + FA + PG 综合利用效果对比

Xiao Yuandan 等^[19]协同利用 RM 和 PG 两种固体废物回收铝、铁,考察 FA 的加入对铝、铁回收效

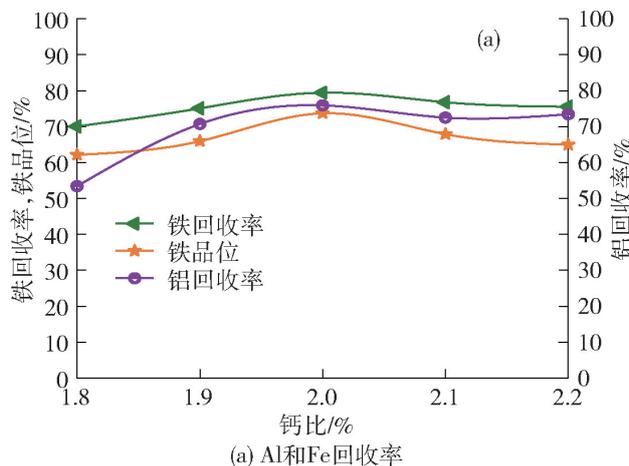


图8 不同钙比下 Al 和 Fe 回收率曲线及熟料 XRD 图谱

Fig. 8 Al and Fe recovery curves and XRD patterns of clinker with different calcium ratios

果的影响,结果如表 2 所示。可以看出,加入粉煤灰后,铝、铁回收率有 1% ~ 2% 的提升,但铁品位下降了 9.3%。图 10 为 3 种固体废物(RM + FA + PG)与 Xiao Yuandan 等^[19]两种固体废物(RM + PG)综合利用的熟料、浸出渣、磁选渣 XRD 物相对比图谱。从图 10(a)可以看出, RM + FA + PG 组的铝相 $\text{Na}_{1.55}\text{Al}_{1.55}\text{Si}_{0.45}\text{O}_4$ 峰更强;对比熟料物相图(a)、浸出渣(b)可知, RM + FA + PG 组仍有未完全溶出铝相,这是因为粉煤灰的主要铝物相存在于莫来石和铝硅玻璃相(图 1(b)),莫来石活性极低,铝硅玻璃相在 1 100 °C 为液态,呈介稳结构,而磷石膏碳热分解产生的 CaO 和配比物料中加入的 Na_2CO_3 只能在一定程度上促进激发部分粉煤灰活性、降低晶相转变温度的作用,所以 RM + FA + PG 组铝溶出率相对 RM + PG 组铝溶出率只有少量提升。从图 10(b)可以看出, RM + FA + PG 组中铁相峰较强,这直接导致铁回收率提升。从图 10(c)可以看出, RM + FA + PG 组中含有 CaTiO_3 非磁性物相,导致铁品位下降,原因可能是粉煤灰的加入引入了更多的非磁杂质附着在磁性颗粒表面,在浸出过程中不能充分破坏附着结构,导致铁品位有所降低。

整个工艺过程中, Na_2CO_3 的加入能够与物料中

表 2 不同原料在最佳配比下铝、铁回收效果对比

Table 2 Comparison of Al and Fe recovery effects under different optimal ratios of raw materials

原料	铝回收率	铁回收率	铁品位
RM + PG	74.6	78.2	83.8
RM + FA + PG	75.9	79.2	74.5

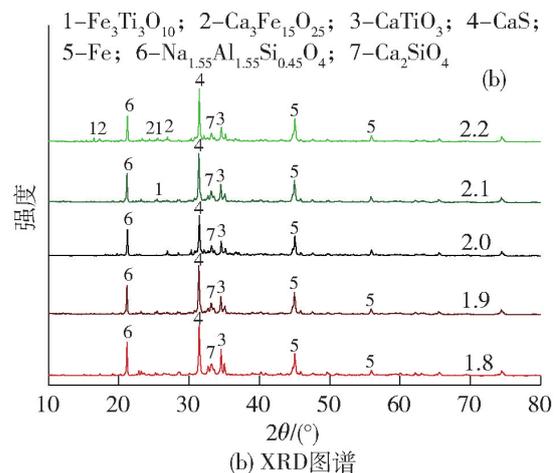
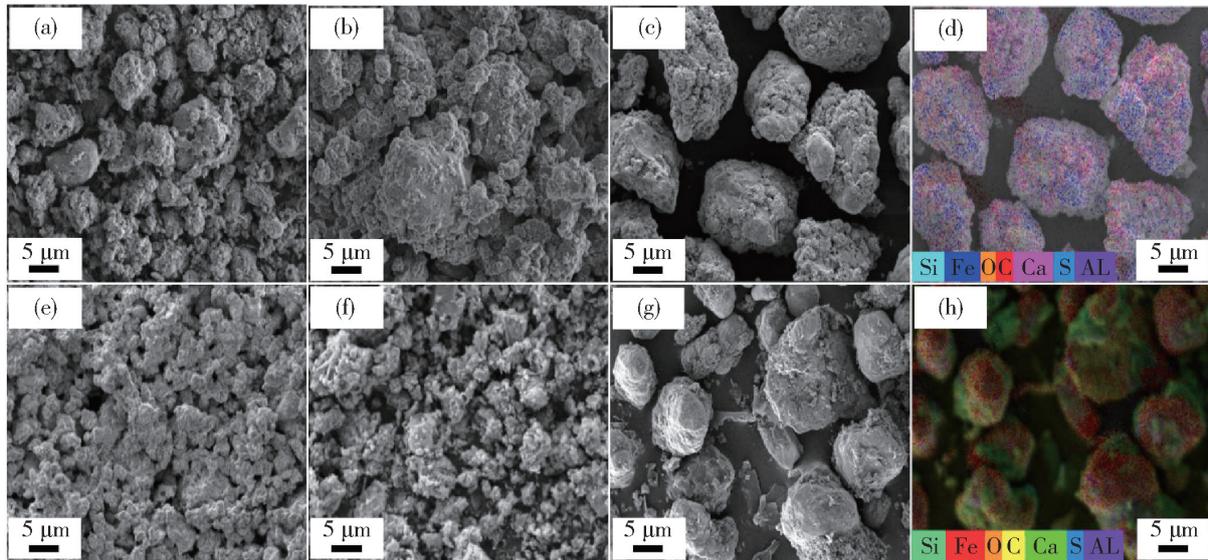


图8 不同钙比下 Al 和 Fe 回收率曲线及熟料 XRD 图谱

Fig. 8 Al and Fe recovery curves and XRD patterns of clinker with different calcium ratios



(a) 钙比1.8熟料; (b) 钙比1.8浸出渣; (c) 钙比1.8磁性渣; (d) 钙比1.8磁性渣EDS图
(e) 钙比2.0熟料; (f) 钙比2.0浸出渣; (g) 钙比2.0磁性渣; (h) 钙比2.0磁性渣EDS图

图9 钙比1.8、2.0时熟料、浸出渣、磁性渣的SEM-EDS图

Fig.9 SEM-EDS patterns of clinker, leaching slag and magnetic slag with Ca ratio of 1.8 and 2.0

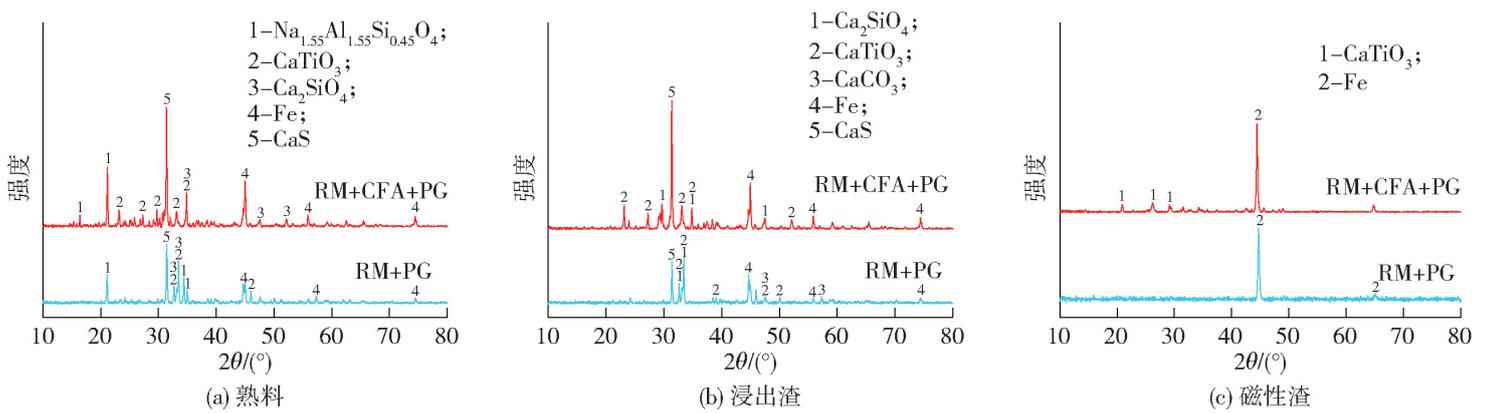


图10 赤泥、磷石膏与赤泥、粉煤灰、磷石膏综合利用XRD图

Fig.10 XRD patterns of red mud, phosphogypsum and red mud, fly ash, phosphogypsum comprehensive utilization

Al₂O₃ 反应生成可溶铝相,通过碱液浸出可实现铝的回收,在分离浸出渣和浸出液过程中,有93%以上碱溶于浸出液,如表3所示。因此,浸出液可以被用于二次浸出过程,可在浸出过程中实现碱循环;磷石膏主要成分为CaSO₄,在烧结过程中约有20%的硫以SO₂气体排除,联用尾气收集装置可制硫酸;同

时80%的硫以CaS形式存在,实现硫元素的固定,在工艺过程中可生成2CaO·SiO₂,2CaO·SiO₂是制作硫铝酸盐水泥的原料之一,因此后续可以实现制硫酸联产水泥^[27]。该工艺最佳配比条件下消纳10g赤泥、6.5g粉煤灰、15g磷石膏,可产出3g铁精矿,回收75.9%的铝。

表3 最佳配比下中间产物中Na₂O和S的含量及分布

Table 3 The content and distribution of Na₂O and S in the intermediate products under the optimum ratio

成分	样品元素含量(质量比)			样品元素分布			
	熟料含量/%	浸出渣含量/%	磁选渣含量/%	气体/%	熟料/%	浸出渣/%	非磁渣/%
Na ₂ O	25.4	7.58	7.55	—	25.4	6.98	6.91
S	84.34	6.92	6.85	19.96	84.34	59.7	52.95

4 结论

针对赤泥、粉煤灰、磷石膏这3种固废产生量大、利用率低的问题,本文基于这3种固废协同烧结的热力学分析,进行了物料配比,并采用高温烧结-碱浸提铝-磁选提铁工艺综合回收其中有价金属,考察工艺的最优参数,期望能最大量消纳固废,得出以下主要结论。

1)多组试验证明,赤泥、粉煤灰、磷石膏综合回收铝、铁最佳试验条件为烧结温度 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 、保温时间 $30\ \text{min}$ 、钙比 2.0 ,该条件下铁回收率达到 79.2% 、铁品位达到 74.5% 、铝溶出率达到 75.9% 。

2)升高烧结温度有利于铁、铝回收,但温度高于 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时熟料会出现粘黏阻碍铝的溶出;保温时间对铝铁回收影响较少; CaO 与 Na_2CO_3 有助于激活粉煤灰中莫来石的活性,提高铝回收率;磷石膏添加过量时高温下会生成 $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$,导致铁品位和铁回收率降低。

3)采用本试验工艺,每消纳 $1\ \text{t}$ 赤泥、 $0.5\ \text{t}$ 粉煤灰、 $1.5\ \text{t}$ 磷石膏,可回收 75.9% 的铝和 $0.3\ \text{t}$ 铁精矿,而且生产中可实现碱循环,同时生成的 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 可用来制备硫铝酸盐水泥,整个工艺流程实现了3种固废绿色协同消纳,有效实现了资源的综合利用。

[参考文献]

[1] LIU S, LIU Z, ZHU H, et al. The roles of red mud as desulfurization and denitrification in flue gas: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109770.

[2] XIAO J, LU T, ZHUANG Y, et al. A novel process to recover gypsum from phosphogypsum [J]. *Materials (Basel)*, 2022, 15(5): 1944.

[3] ZHANG X, LIU Z, WANG F, et al. Staged characteristics of red mud dealkalization by CO_2 and SO_2 [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 411: 137253.

[4] 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)*[J]. 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 Sciences)*. 2022, 39(2): 18-26.

[5] LIU Z, GUO R, WANG X, et al. Construction ceramsite from low-silicon red mud: design, preparation, and sintering mechanism analysis [J]. *Process Safety and Environmental*

Protection, 2023, 176: 166-179.

[6] MYMRIN V, ALEKSEEV K, KLITZKE W, et al. Hazardous bauxite red mud and ferrous slag management to produce sustainable construction materials [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2023, 25(3): 1549-1559.

[7] BANDOPADHYAY A, GIRI D. Improvement of expansive soils mixed with red mud and phosphogypsum [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2023, 16(5): 322.

[8] LIANG Q, ZHANG M, LIANG C, et al. Modified red mud tailored to chromium contaminated soil remediation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109720.

[9] WAN X, DING J, MOU C, et al. Alkali-activated red mud in stabilizing marine dredged clay with low amount of cement [J]. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2023, 27(16): 4598-4612.

[10] OU X, CHEN S, JIANG J, et al. Reuse of red mud and bauxite tailings mud as subgrade materials from the perspective of mechanical properties [J]. *Materials (Basel)*, 2022, 15(3): 1123.

[11] ZHANG S, DING J, LAI Z, et al. Mechanical and microstructural properties of silt roadbed filling improved with cement, red mud and desulfurization gypsum [J]. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2023, 28(1): 176-196.

[12] GOU M, HOU W, ZHOU L, et al. Preparation and properties of calcium aluminate cement with Bayer red mud [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 373: 130827.

[13] LIU Y, ZHUGE Y, CHEN X, et al. Micro-chemomechanical properties of red mud binder and its effect on concrete [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 258: 110688.

[14] WANG B, WU J, SUN X, et al. Modulating red mud for the fabrication of cementitious material by analyzing the thermal evolution of hydrogarnets [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(22): 62993-63004.

[15] ZHAO H, GOU H. Unfired bricks prepared with red mud and calcium sulfoaluminate cement: Properties and environmental impact [J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 38: 102238.

[16] AGRAWAL S, DHAWAN N. Hydrogen reduction of red mud for extraction of metallic values [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(1): 386-397.

[17] HABIBI H, MOKMELI M, SHAKIBANIA S, et al. Separation and recovery of titanium and scandium from the red mud [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 317: 123882.

[18] ZHOU X, LIU G, QI T, et al. Increasing iron recovery from high-iron red mud by surface magnetization [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(2): 795-805.

[19] XIAO Y D, JIN H X, WANG M L, et al. Recycling of iron and alumina from red mud after co-sintering with phosphogypsum [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(1): 408-422.

- [20] YUAN S, XIAO H, WANG R, et al. Improved iron recovery from low-grade iron ore by efficient suspension magnetization roasting and magnetic separation [J]. *Minerals Engineering*, 2022, 186: 107761.
- [21] NING P, ZHENG S C, MA L P, et al. Kinetics and thermodynamics studies on the decompositions of phosphogypsum in different atmospheres [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 160: 842 – 848.
- [22] YANG C Y, WEI Y, YE F B, et al. Effect of additives on thermal decomposition of phosphogypsum [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 415: 735 – 740.
- [23] 梅贤恭, 袁明亮, 陈蓁. 某高铁赤泥煤基直接还原过程中的碱性氧化物效应初探[J]. *矿产综合利用*, 1995, (2): 1 – 5.
MEI Xingong, YUAN Mingliang, CHEN Jin. In the direct reduction process of a ferritic red peat Preliminary study on the effect of alkaline oxides [J]. *complex utilization of valuable minerals*, 1995, (2): 1 – 5.
- [24] GUO Y, LI Y, CHENG F, et al. Role of additives in improved thermal activation of coal fly ash for alumina extraction [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 110: 114 – 121.
- [25] 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.
- [26] 王一霖. 拜耳法高铁赤泥综合回收铝铁钠的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
WANG Yi Lin. Study on comprehensive recovery of Al, Fe and sodium from Bayer process red mud [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [27] 鲍树涛. 工业副产石膏制硫酸联产水泥新技术进展[J]. *硫酸工业*, 2017(2): 51 – 56.
BAO Shutao. New technology development of producing sulphuric acid and cement from industrial by-product gypsum [J]. *Sulphuric Acid Industry*, 2017(2): 51 – 56.

Experimental study on recovery of iron and aluminum from red mud, fly ash and phosphogypsum by high temperature sintering

LEI Ershuai, JIN Huixin, WANG Shangjiefu, WANG Zhengxing, GU Wei

(School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550000, China)

Abstract: Red mud (RM), fly ash (FA) and phosphogypsum (PG) have the characteristics of large production and low utilization rate, and long-term storage will have a serious impact on water resources, soil and air. In this paper, phosphogypsum is proposed to replace alkali lime CaO, and three kinds of solid wastes are co-treated with high temperature sintering, alkali leaching of aluminum and magnetic separation of iron. The effects of sintering process conditions on the recovery of aluminum and iron are investigated. Under the conditions of sintering temperature 1 100 °C, holding time 30 min and calcium ratio 2.0, the iron recovery rate reaches 79.2%, iron grade reaches 74.5% and aluminum dissolution rate reaches 75.9%. Increasing the sintering temperature is conducive to the recovery of iron and aluminum, but the clinker will appear sticky and hinder the dissolution of aluminum when the temperature is higher than 1 100 °C. The holding time has little effect on the recovery of aluminum and iron. CaO and Na₂CO₃ help to activate the activity of mullite in fly ash and improve the recovery rate of aluminum. At high temperature, Fe₃Ti₃O₁₀ and Ca₃Fe₁₅O₂₅ will be formed when phosphogypsum is added in excess, which leads to the decrease of iron grade and iron recovery. Using this test process, every 1 t of red mud, 0.5 t of fly ash and 1.5 t of phosphogypsum can recover 75.9% of aluminum and 0.3 t of iron concentrate, and the alkali cycle can be realized in the production. At the same time, the generated 2CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂ and other by-products can be used to prepare sulfoaluminate cement. The whole process realizes the coordinated consumption of three kinds of solid waste, and effectively realizes the comprehensive utilization of resources.

Key words: red mud; phosphogypsum; fly ash; synergistic consumption; aluminium and iron recovery; high temperature sintering-alkali extraction of aluminum-magnetic separation of iron; comprehensive utilization of resources