

综合利用与环保

引文格式:张小雷,吕国志,张延安,等.钙化生物质转型法处理高铁赤泥试验研究[J].中国有色冶金,2025,54(1):129-137.

ZHANG Xiaolei, LYU Guozhi, ZHANG Ting'an, et al. Experimental study on the treatment of high-iron red mud by calcified biomass transformation method[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(1): 129-137.

钙化生物质转型法处理高铁赤泥试验研究

张小雷^{1,2}, 吕国志^{1,2}, 张延安^{1,2}, 冉旋^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 赤泥中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量相对较高,目前处理工艺存在回收率较低、成本较高、回收金属元素单一等问题。本文利用生物质在碱性条件下具有强还原性的性质,采用钙化生物质转型法处理高铁赤泥,考察各工艺参数对赤泥中赤铁矿还原过程以及钠碱和氧化铝溶出过程的影响,得到以下主要结论。赤泥中赤铁矿经钙化生物质转型转化为磁铁矿进入转型渣,部分铁作类质同晶替代水化石榴石中的铝,生成了铁水化石榴石;在反应温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 、苛性碱浓度 240 g/L 、生物质添加量为秸秆:赤铁矿=1:2、液固比4:1、反应时间1h的条件下,赤铁矿转化为磁铁矿进入转型渣中, Fe_2O_3 还原率最大可以达到98.13%, Na_2O 和 Al_2O_3 溶出率分别可达88.27%和86.61%;利用钙化生物质转型法可调控赤泥转型渣中磁铁矿和铁水化石榴石的物相比,从而达到理想的脱碱、溶铝效果,为后继铁的磁选回收创造有利条件,同时磁选后的低碱、低铝、低铁的尾渣可做土壤化处理,实现了赤泥的无害化、高值化和资源化利用。

[关键词] 高铁赤泥;玉米秸秆;钙化生物质转型法;赤铁矿;磁铁矿

[中图分类号] TF821; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)01-0129-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.01.015

0 引言

赤泥是氧化铝工业生产过程中产生的固体废物,富含氧化铁且具有强碱性,外观呈现出红色的泥状或粉末状^[1]。我国是氧化铝生产第一大国,全球一半以上的氧化铝都是由我国生产。一般情况下,每生产1t氧化铝会产生约1.5t的赤泥^[2]。赤泥作

为氧化铝生产过程中的大宗固废,当前世界赤泥的平均利用率仅为15%,而我国赤泥综合利用率不超过6%^[3]。自2017年起,我国每年产生的赤泥均超过1亿t,且呈现逐年增长的趋势^[4]。目前我国赤泥的累计储量已高达4亿t。

拜耳法较烧结法有能耗低、效率好的特点,是氧化铝最主要的生产方式,且拜耳法氧化铝产量约占氧化铝总产量的90%^[5]。拜耳法赤泥属于高铁赤泥,矿相结构复杂,多矿相嵌布伴生,其次生资源包括 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 和丰富的稀土元素,其中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量相对较高,两者总质量分数大于50%,可视为具有高回收价值的铁资源。到目前为止,许多研究人员提出了多种高铁赤泥综合利用方法,包括用于建筑材料、农业与环境、贵金属回收

[收稿日期] 2024-07-10

[第一作者] 张小雷(1999—),男,硕士研究生,主要研究方向为加压湿法冶金。

[通信作者] 吕国志(1981—),男,教授,博士生导师,主要从事加压湿法冶金、非传统冶金资源清洁利用、冶金过程多相反应动力学等方面的研究。

等,最大限度减少剩余固体量,同时回收赤泥中铝、铁和稀有金属等有价金属,是赤泥利用的关键目标^[6]。处理高铁赤泥回收铁的方法主要有直接磁选工艺、焙烧-熔融还原工艺、生物浸出铁工艺,以及湿法冶金回收等^[7-8],但由于铁回收率较低、工艺流程复杂、成本较高、实用性较差、回收金属元素单一等问题,这些工艺均未能有效回收利用高铁赤泥,有待寻求更好的解决方法。

生物质是地球上分布最广泛的物质,具有可再生性和碳中和性,其作为新型能源已被广泛关注,属于优秀的清洁资源并且有巨大的开发潜力。木质类生物质一般由纤维素、半纤维素、木质素等构成,主要组成元素为C、H、O、N、S和少量灰分。目前生物质在工业上的应用主要是通过热化学转换技术(生物质气化和生物质热解),将生物质转换为具有还原性质的固体产物(木炭)、液体产物(焦油)和气体产物(一氧化碳、氢气、甲烷等)^[9]。充分利用生物质这一新兴可再生资源对于缓解资源匮乏和保护环境具有重要作用。

贺永飞等^[10-11]利用淀粉和纤维素做还原剂,通过热力学研究和试验证明,在高压水热条件下利用纤维素、淀粉在碱性环境下还原Fe₂O₃是可行的,淀粉在碱性条件下水解的固相产物主要是葡萄糖,葡萄糖在碱性体系中释放出醛基,醛基再进一步与OH⁻反应从而裂解出游离的还原性氢原子;王和明等^[12]研究了生物质在碱性条件下的裂解,对比了秸秆在水和20% NaOH溶液两种不同体系下的热降解情况,发现秸秆在碱性溶液中比在水中的降解程度要大,并伴有游离的羟基和醛基生成,二者均可在碱性条件下分解生成强还原性的游离态的氢原子。

由于玉米秸秆可在碱性条件下裂解出具有强还原性的游离氢原子,本研究以生物质(玉米秸秆)作为还原剂,使用钙化生物质转型法处理高铁赤泥,在强碱性体系下实现高铁赤泥铝、铁的同时分离,通过调控赤泥转型渣中磁铁矿和铁水化石榴石的物相比例,达到理想的脱碱、溶铝效果,同时也为后继铁的磁选回收创造有利条件。与现有技术相比,钙化生物质转型法是一种短流程绿色冶金新技术,在不改变现有生产工艺和设备的基础上,利用生物质这一清洁可再生资源,将赤泥中赤铁矿还原定向转化为解离度高的磁铁矿富集在渣中,氧化铝和钠碱有效溶出到液相中,固液分离后液相为铝酸钠溶液,经种

分过程制取氢氧化铝后可返回用于原矿浆制备,其他有价金属元素在渣中也都得到了有效富集,同时整个体系不产生其他废弃污染物,磁选过后能得到低碱、低铝、低铁的新型赤泥,应用此方法可实现赤泥的高值化、资源化以及规模化利用与消纳,大幅度降低了工业成本及其对环境的污染,显著提高了高铁赤泥的综合利用率,有望在高铁赤泥资源的开发利用中发挥重要作用。

1 试验介绍

1.1 试验原料与试剂

试验原料:赤泥为广西某氧化铝厂使用拜耳法处理几内亚三水铝石矿得到的高铁赤泥,进行烘干磨细后得到粒径小于0.15 mm的粉末状赤泥。对高铁赤泥进行X射线衍射仪、X射线荧光光谱仪和扫描电镜分析,XRF分析结果见表1,XRD图谱及SEM图分别见图1、图2。

表1 高铁赤泥主要化学成分表(质量比)

Table 1 Main chemical composition of high-iron red mud (mass percent) %

成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
含量	24.1	6.36	3.15	5.75	57.1	2.13	0.38

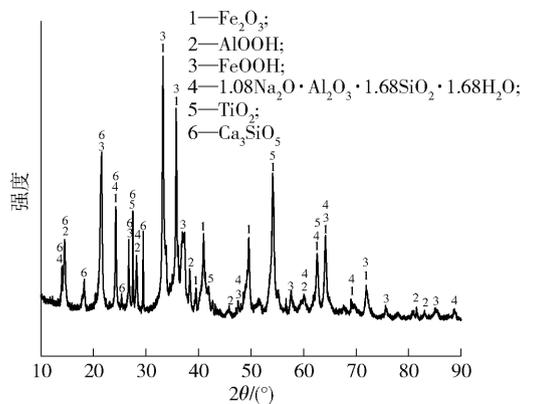


图1 高铁赤泥 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of high-iron red mud

从表1可以看出,试验所用赤泥中铁含量极高,全铁品位在40%以上,铁铝总含量超过60%,是一种优质的铁铝二次资源;从图1可以看出,试验所用高铁赤泥的主要物相为赤铁矿,一水硬铝石,针铁矿和水合硅铝酸钠;从图2看出球状的赤铁矿被硅铝酸盐所包围,各种氧化物颗粒团聚现象严重,相互粘

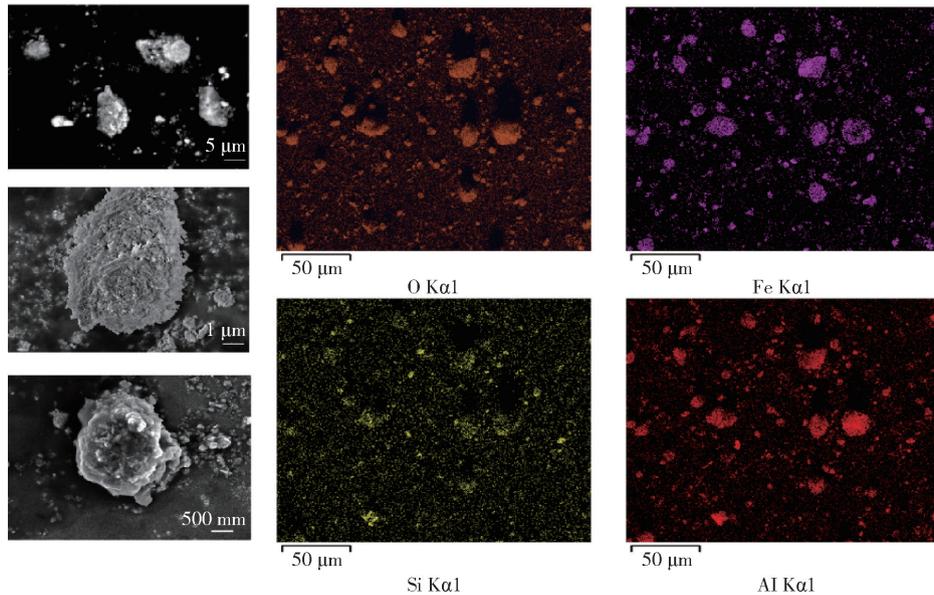


图2 不同放大倍数下的赤泥矿相和各元素分布图

Fig. 2 Distribution of red mud mineral phase and elements under different magnifications

连,一定程度上会影响赤泥中赤铁矿的还原。

试验所用的生物质是玉米秸秆,是某地玉米在收获籽实后的剩余遗留物,使用破碎机对秸秆进行粉碎,将秸秆放入鼓风式烘干箱中(60℃)烘干24h,取出后过筛使其粒径小于0.25mm;试验所用的化学试剂氢氧化钠,氧化钙均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 试验方法

本试验利用玉米秸秆加压湿法(钙化生物质转型法)处理高铁赤泥,考察反应温度、反应时间、生物质用量、碱液浓度以及液固比等5个条件对赤泥中赤铁矿还原以及钠碱和氧化铝回收富集的影响。

试验前首先对高压反应釜的密封性进行检查,确定密封完好后方可进行试验。将反应原料(高铁赤泥、玉米秸秆、氧化钙以及NaOH溶液)按照一定配比加入高压反应釜,设置反应温度,搅拌转速等试验参数,开始试验后全程对搅拌浆通入冷却水,以防温度过高烧坏电机,待反应温度达到试验条件后开始计时,试验达到反应时间后降下加热套,之后通入冷却水对反应釜体冷却,冷却至50℃以下且打开气阀使釜内压力降至0MPa后方可打开反应釜。之后将赤泥转型矿浆倒出,使用真空循环水泵式抽滤机进行固液分离并水洗去碱,保留固相,将其放入鼓风式烘干箱中烘干,最后对转型还原渣进行检测。

高铁赤泥中赤铁矿还原率的检测采用标准重铬

酸钾溶液滴定法^[13],还原率计算见式(1)。

$$\alpha = \frac{n - n_1}{N} \quad (1)$$

式中: n 和 n_1 分别为还原产物和赤泥中Fe(II)的量,mol; N 为原赤泥中Fe(III)的量,mol。

赤泥中的钠碱和氧化铝含量通过X射线荧光光谱仪进行熔样法定量检测,氧化铝溶出率计算见式(2)^[14]。

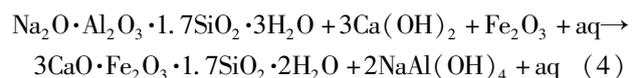
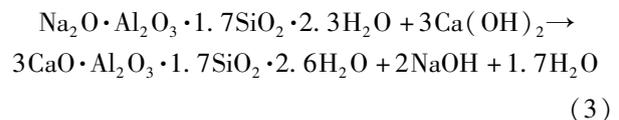
$$\eta = \frac{(A/S)_{\text{赤泥}} - (A/S)_{\text{渣}}}{(A/S)_{\text{赤泥}}} \quad (2)$$

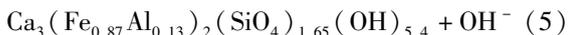
式中: $(A/S)_{\text{赤泥}}$ 和 $(A/S)_{\text{渣}}$ 分别为赤泥和转型渣中的铝硅比。

1.3 试验原理

高铁赤泥钙化生物质转型包括赤泥中含铝硅矿相和含铁矿相的钙化转型和赤铁矿相的生物质转型。

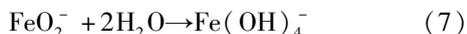
钙化转型过程发生在碱液中,高温下配入石灰(CaO),CaO会首先在水中溶解生成Ca(OH)₂,赤泥中的铝硅酸盐相和含铁矿相可发生式(3)–(5)所示反应。



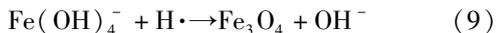


由于水化石榴石中的铝可以被铁作类质同晶替代,因此会发生如(4)式的反应,从而生成铁水化石榴石($\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$)。

赤泥中的赤铁矿(Fe_2O_3)能够与 OH^- 发生反应生成游离态 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$,离子反应见式(6) - (7)。



原子态氢理论认为,有机物中的醛基、羟基和羧基都可发生水解^[10]。而在碱性条件下生物质中的纤维素首先会水解成葡萄糖,进一步裂解释放出游离的醛基和氢原子,还原性的氢原子($\text{H}\cdot$)能够还原 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 从而形成 Fe_3O_4 ,离子反应方程见式(8) - (9)。



2 试验结果分析

2.1 温度对高铁赤泥溶出及还原性能的影响

温度与溶出、还原过程中化学反应速率以及分子之间的扩散速率密切相关。在 NaOH 溶液浓度为 240 g/L 、反应时间 1 h 、生物质:赤铁矿 = $1:4$ (质量比)、液固比 $4:1(\text{mL}:\text{g})$ 、钙硅比 2.5 、搅拌转速 300 r/min 的条件下,设定试验温度区间为 $270 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$,考察不同温度对钠碱和氧化铝溶出、赤铁矿还原的影响,结果见图3 - 5。

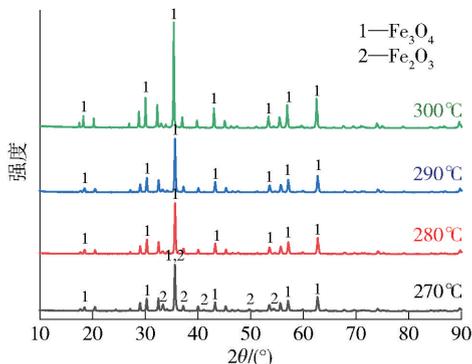


图3 不同反应温度下的转型渣 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of transition slag at different reaction temperatures

从图3和图4可知, Fe_2O_3 的还原率与反应温度密切相关。 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,XRD图谱中的主要衍射峰是

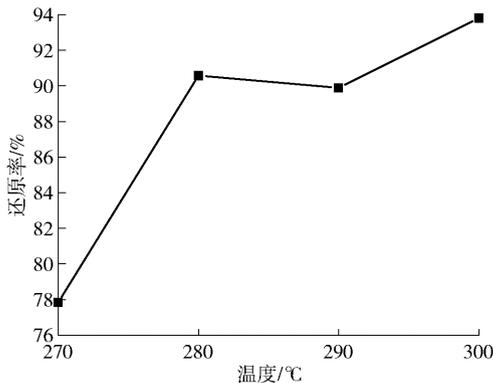


图4 温度对赤铁矿还原率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on reduction rate of hematite

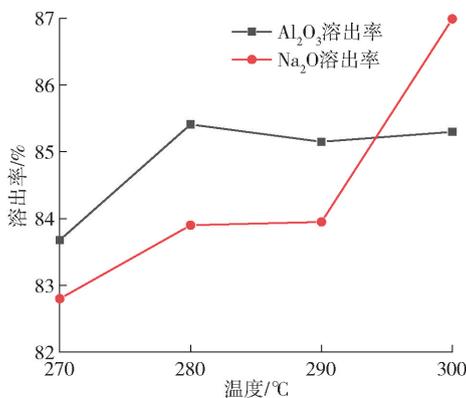


图5 不同反应温度下的钠碱和氧化铝溶出率

Fig. 5 Dissolution rates of sodium alkali and alumina at different reaction temperatures

Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的特征峰;随着温度的升高, Fe_2O_3 的特征峰逐渐消失, Fe_3O_4 特征峰显著升高,说明钙化生物质转型法对温度要求较高。由于赤泥中的赤铁矿被铝硅酸盐包裹,在低温条件下赤泥中水合硅铝酸钠溶出速率较慢,导致还原性的氢原子与赤铁矿接触不充分;随着温度升高,水合硅铝酸钠溶出的反应速率以及游离氢原子的扩散速率不断提高, $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Fe_2O_3 还原率提升至 90% 以上;温度继续升高, Fe_2O_3 还原率在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时达 93.8% 。图3 XRD图谱也能证明, $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下的 Fe_3O_4 特征峰高度基本一致,而在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Fe_3O_4 特征峰显著升高。另一方面,由图5可知,达到一定反应温度后,赤泥中氧化铝的溶出率基本不随温度的升高而变化,在经过钙化生物质化转型后的渣中钠碱含量在 $0.4\% \sim 0.6\%$ 之间;这是因为随着温度的升

高,原赤泥中的一水硬铝石相已经消失,水合硅铝酸钠相会转变为更加稳定的铁水化石榴石相。

图6是不同温度下的赤泥转型渣SEM图,随温度的升高,原赤泥中团簇在一起的赤铁矿晶体向八面体转化。在270℃时,转型渣中仍有少量球形晶

体尚未完全转化为八面体晶型,温度升高至280℃时,生成的磁铁矿晶体晶型就已经相对完整。此外,过高的温度会使溶液饱和蒸气压增大,导致试验设备压力危险系数增大、能耗增加。综合考虑,钙化生物质化的转型温度应选择280℃。

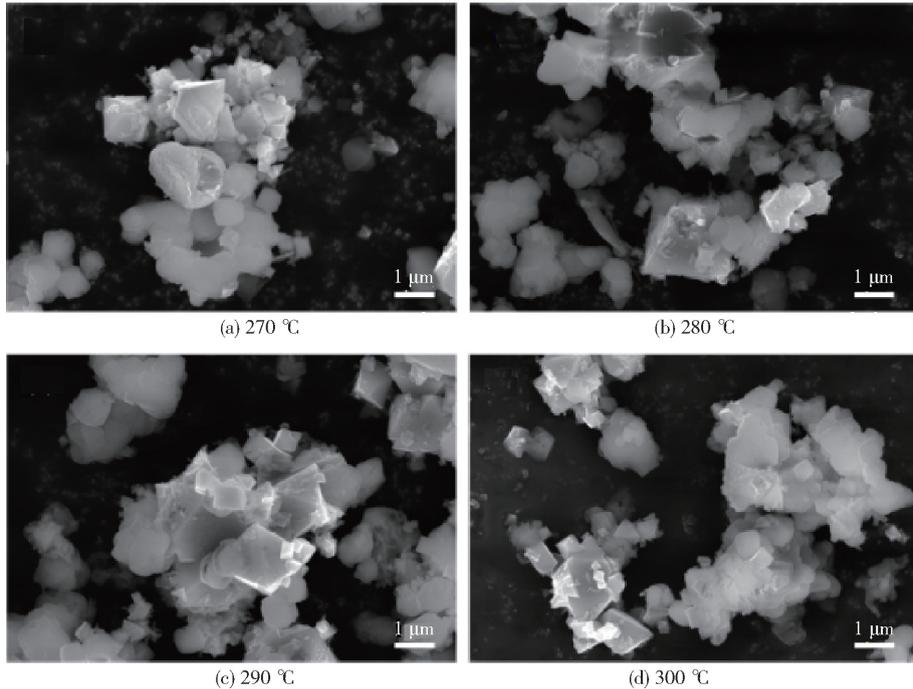


图6 不同还原温度下赤泥转型渣的SEM图

Fig. 6 SEM images of red mud transition slag at different reduction temperatures

2.2 反应时间对高铁赤泥溶出及还原性能的影响

固定试验条件反应温度280℃、NaOH溶液浓度240g/L、生物质:赤铁矿=1:4、液固比4:1、钙硅比2.5、搅拌转速300r/min,设定还原时间区间为0.5~2h,考察时间对高铁赤泥中钠碱和氧化铝溶出、赤铁矿还原的影响,赤铁矿还原结果见图7,钠碱和氧化铝溶出结果见图8。

从图7可以看出,反应时间为1h时, Fe_2O_3 还原率最高达90.6%,但在1.5h和2h两个试验条件下,赤铁矿还原率略有降低,这是由于随着反应时间的增加,赤泥当中的钛相参与到反应中的程度加深,钛相部分转化为钛酸钙,少部分与铁元素同位替换形成钛磁铁矿($\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_4$),因此赤铁矿还原率会略有下降。

从图8可以看出,赤泥中 Al_2O_3 溶出率随时间增加略有升高,但提升幅度仅在1%以内,而所设定的反应时间条件下转型渣当中的钠碱含量均在

0.55%左右,钠碱溶出率随时间变化的波动范围也在1%内,由于转型过程中生成了稳定的铁水化石榴石相,赤泥当中的 Al_2O_3 溶出率不会随时间有明显提升。因此,高铁赤泥钙化生物质化转型的反应时间应选择1h。

2.3 碱液浓度对高铁赤泥溶出及还原性能的影响

除温度以外,碱液浓度也是影响赤铁矿还原的重要因素,不仅赤泥中赤铁矿向磁铁矿转变需要在碱性条件下发生,而且在碱性条件下秸秆才能裂解出还原性的氢原子从而发挥其还原剂的作用。为考察碱液浓度对高铁赤泥中钠碱和氧化铝溶出、赤铁矿还原的显著变化关系,考虑到反应温度对 Fe_2O_3 还原的影响较大,因此将反应温度设定在270℃,其余控制液固比4:1、生物质:赤铁矿=1:4,将赤泥生物质矿浆中加入的NaOH溶液的浓度范围设定在200~260g/L之间,钠碱和氧化铝溶出结果见图9,赤铁矿还原结果见图10。

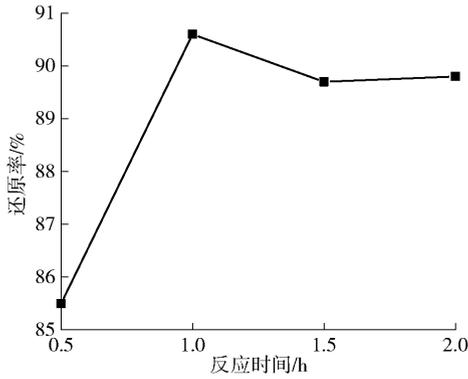


图7 时间对赤铁矿还原率的影响

Fig. 7 Effect of time on reduction rate of hematite

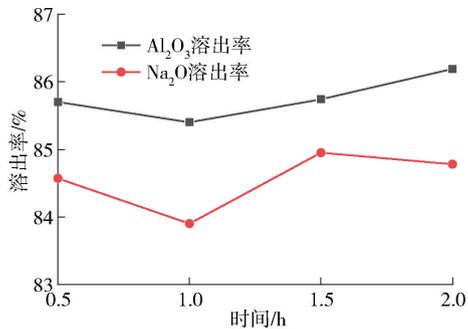


图8 不同反应时间下的钠碱和氧化铝溶出率

Fig. 8 Dissolution rates of sodium alkali and alumina at different reaction times

从图9和图10可以看出,提升NaOH溶液浓度不仅可以促进Al₂O₃溶出,使Al₂O₃溶出率升高,而且有利于生物质的裂解从而提高赤铁矿的还原率,这是由于苛性碱浓度越高,体系中OH⁻活度增加,与赤泥和秸秆的接触面积增大,加快了水合硅铝酸钠的转型和秸秆的裂解,使得还原性的氢原子能充分与赤铁矿接触从而使赤铁矿还原率增加。但随着碱液浓度增加,秸秆裂解产生的有机化合物使溶液表面张力和黏度增加,体系的流动性减弱,导致钠碱溶出率有所下降;碱液浓度从240 g/L升至260 g/L,Al₂O₃溶出率的提升仅在2%以内,Fe₂O₃还原率提升幅度也相对较小,因此综合考虑,240 g/L的苛性碱浓度为最佳试验条件。

2.4 液固比对高铁赤泥溶出及还原性能的影响

高铁赤泥钙化生物质转型是在碱液中进行的,液固比的大小决定整个流程的物料流量。固定试验条件温度280℃、保温时间1h、搅拌转速300 r/min,考察液固比分别为3:1、4:1、5:1、6:1和7:1时对高

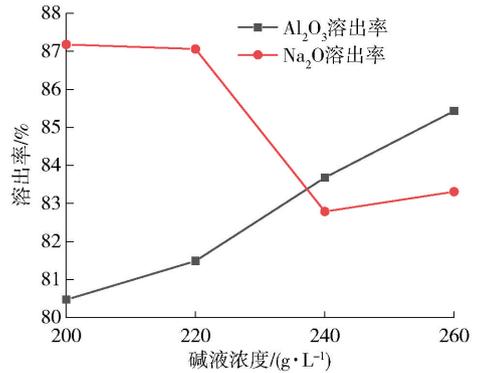


图9 不同碱液浓度下的钠碱和氧化铝溶出率

Fig. 9 Dissolution rates of sodium alkali and alumina at different lye concentrations

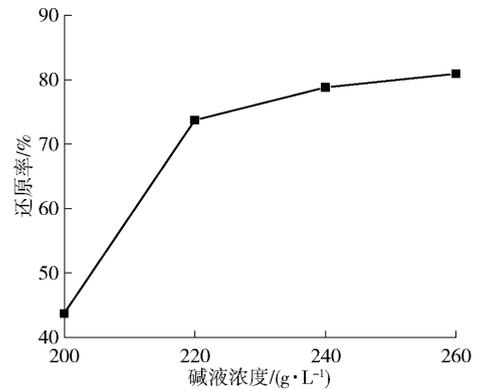


图10 碱液浓度对赤铁矿还原率的影响

Fig. 10 Effect of lye concentration on hematite reduction rate

铁赤泥中钠碱和氧化铝溶出、赤铁矿还原过程的影响,结果如图11和图12所示。

赤泥中的钠碱和氧化铝溶出率皆随液固比的增加呈现先增加后趋于平缓的趋势。在液固比为4:1的条件下,赤铁矿的还原率最高,而液固比升高赤铁矿还原率则显著下降。当加入的碱液量过少时,体系内的OH⁻浓度减小,不足以使加入的生物质完全裂解,导致赤铁矿还原率降低,同时液固比较小也会导致CaO没有完全溶解到NaOH溶液中,固态的CaO可能与水合硅铝酸钠碰撞直接生成钙水化石榴石;另外,由于固体含量较多,体系内的流动性降低也会使钙化转型过程的作用减弱,因此液固比减小会影响钠碱的溶出。而增大液固比,整个体系中固体含量较少,NaOH溶液能与赤泥充分接触,从而促进氧化铝溶出反应,体系内的Al(OH)₄⁻浓度增加,同时更多的Fe₂O₃参与到水合铝硅酸钠的转型过

程,通过对转型渣进行半定量分析(图13),发现转型渣中的铁水化石榴石占比增加,因此赤铁矿还原率有所下降;而液固比增加到一定程度后,溶铝反应已经达到平衡状态,因此氧化铝溶出率不随液固比增加而显著变化。综合考虑,选择液固比4:1为体系最佳试验条件。

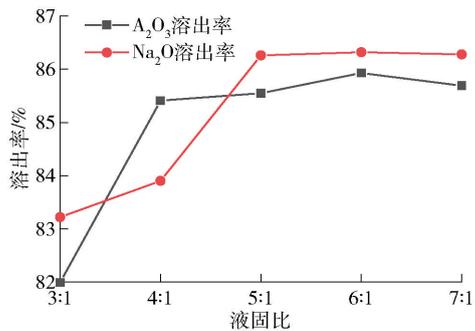


图11 不同液固比下的钠碱和氧化铝溶出率

Fig. 11 Dissolution rates of sodium alkali and alumina under different liquid-solid ratios

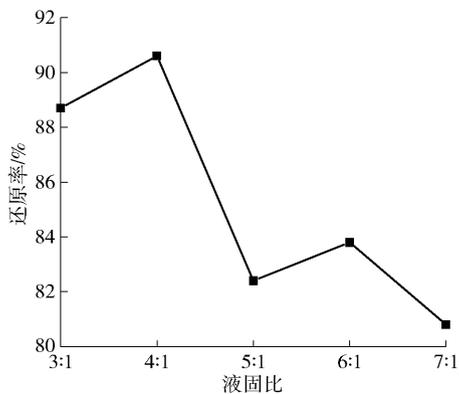


图12 液固比对赤铁矿还原率的影响

Fig. 12 Effect of liquid-solid ratio on reduction rate of hematite

2.5 生物质用量对高铁赤泥溶出及还原的影响

固定试验条件反应温度 280 °C、NaOH 溶液浓度 240 g/L、液固比 4:1、反应时间 1 h,设置秸秆:赤铁矿为1:2~1:6,考察生物质用量对赤泥中钠碱和氧化铝溶出以及赤铁矿还原过程的影响,结果如图14和图15所示。

当试验所用秸秆用量最多,即秸秆:赤铁矿为1:2时,Na₂O和Al₂O₃溶出率均最大,分别为88.27%和86.61%,Fe₂O₃还原率达到最大值98.13%;而随着秸秆用量的减少,氧化铝溶出率以

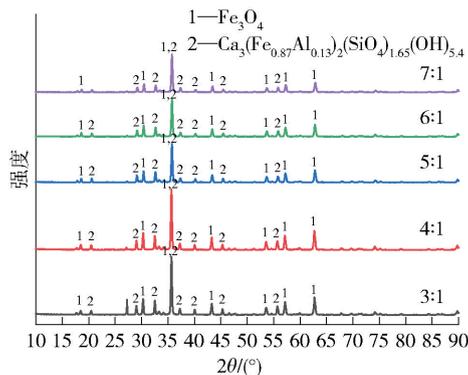


图13 不同液固比下的转型渣 XRD 图谱

Fig. 13 XRD pattern of transition slag with different liquid-solid ratio

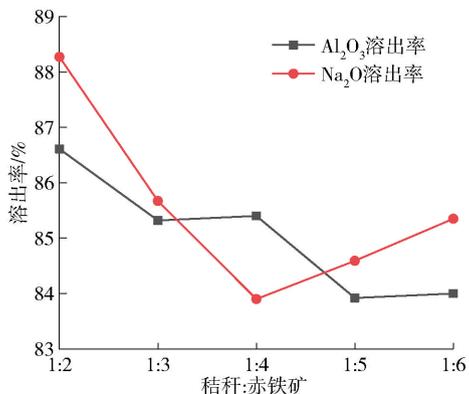


图14 不同生物质用量下的钠碱和氧化铝溶出率

Fig. 14 Dissolution rate of sodium alkali and alumina under different biomass dosage

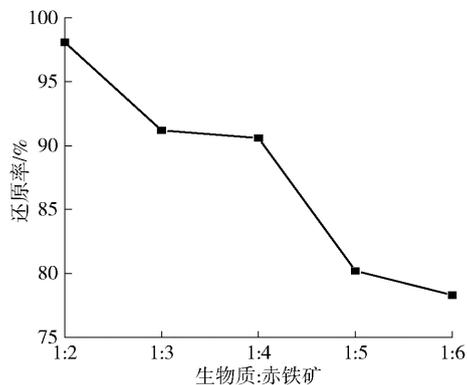


图15 生物质用量对赤铁矿还原率的影响

Fig. 15 Effect of biomass amount on reduction rate of hematite

及赤铁矿还原率均呈现大幅向下趋势。当还原剂秸秆用量较少时,其裂解产生的还原性氢原子不足以

还原高铁赤泥中的铁化合物,致使赤铁矿还原率降低,且由于高铁赤泥成分复杂,铝、铁化合物包裹严重,在加压湿法体系中氧化铝的溶出与铁的还原相互促进,同时也相互限制,因而 Al_2O_3 溶出率也较低。由于秸秆消耗的碱液量减少,残留在渣中的钠碱含量增加,所以钠碱溶出率也先呈现下降趋势;在秸秆:赤铁矿 = 1:5 和 1:6 两个条件下,转型渣中的钠碱含量均在 0.53% 左右,这两个条件下钠碱溶出率有所升高是由于试验加入的秸秆质量虽少但体积较大,这在一定程度上影响了 CaO 的溶解,同时加入秸秆量越少,消耗的 OH^- 也随之减少,体系内的 CaO 越能充分溶解,与赤泥反应程度加深,从而提高了钠碱溶出率。综合考虑,选择生物质添加量为秸秆:赤铁 = 1:2 作为最佳试验条件。

3 结论

本文采用玉米秸秆加压湿法(钙化生物质转型法)处理高铁赤泥,以期在强碱性体系下实现高铁赤泥铝、铁的同时分离,试验考察了反应温度、反应时间、碱液浓度、液固比和生物质添加量对赤泥中赤铁矿还原过程以及钠碱和氧化铝溶出过程的影响,得到以下主要结论。

1) 利用玉米秸秆加压湿法(钙化生物质转型法)处理高铁赤泥,赤铁矿经钙化生物质转型转化为磁铁矿进入转型渣,部分铁作类质同晶替代水化石榴石中的铝,生成了铁水化石榴石。

2) 在反应温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 、苛性碱浓度 240 g/L 、生物质添加量为秸秆:赤铁矿 = 1:2、液固比 4:1,反应时间 1 h 的条件下, Fe_2O_3 还原率最大可以达到 98.13%, Na_2O 和 Al_2O_3 溶出率可达 88.27% 和 86.61%,转型渣中的钠碱含量仅为 0.43%。

3) 利用钙化生物质转型法可调控赤泥转型渣中磁铁矿和铁水化石榴石的物相比,从而达到理想的脱碱、溶铝效果,为后继铁的磁选回收创造有利条件,同时磁选后的低碱、低铝、低铁的尾渣可做土壤化处理,实现了赤泥的无害化、高值化和资源化利用。

[参考文献]

[1] 夏帆,崔诗才,蒲锡鹏. 赤泥综合利用现状综述[J]. 中国资源综合利用,2021,39(4):85-89,105.
XIA Fan, CUI Shicai, PU Xipeng. Summary of the status quo of comprehensive utilization of red mud [J]. China Resources Comprehensive Utilization. 2021, 39(4): 85-89, 105.

[2] WANG Yanxiu, ZHANG Tingan, LYU Guozhi, et al. Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 188.

[3] WANG Li, SUN Ning, TANG Honghu, et al. A review on comprehensive utilization of red mud and prospect analysis [J]. Minerals, 2019, 9(6).

[4] 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. Current situation and prospect of red mud resource comprehensive utilization [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(5): 37-45.

[5] ZHANG Tingan, WANG Kun, LIU Yan, et al. A review of comprehensive utilization of high-iron red mud of China [C]// Light metals 2020. Springer, Cham: 65-71.

[6] 柳晓,韩跃新,何发钰,等. 赤泥的危害及其综合利用研究现状 [J]. 金属矿山, 2018 (11): 7-12.
LIU Xiao, HAN Yuexin, HE Fayu, et al. Research status on hazards and comprehensive utilization of red mud [J]. Metal Mine, 2018 (11): 7-12.

[7] 刘金瑞,李慧,梁精龙,等. 赤泥中提取有价金属元素的研究进展 [J]. 矿产综合利用, 2022(3): 107-112.
LIU Jinrui, LI Hui, LIANG Jinglong, et al. Progress on extraction of valuable metals elements from red mud [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(3): 107-112.

[8] 邱峰,李蕾,王宁. 拜耳法赤泥提铁工艺成套技术的研究与应用 [J]. 有色设备, 2022, 36(3): 39-42.
QIU Feng, LI Lei, WANG Ning. Research and application of the technology of extracting iron from red mud by bayer process [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2022, 36(3): 39-42.

[9] TAO Guangcan, LESTANDER A Torbjorn, GELADI Paul, et al. Biomass properties in association with plant species and assortments I: A synthesis based on literature data of energy properties [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(5): 3481-3506.

[10] 贺永飞,王一雍,万兴元. 生物质高压水热法还原氧化铁的研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2018 (10): 68-72.
HE Yongfei, WANG Yiyong, WAN Xingyuan. Study on reduction of Fe_2O_3 by high pressure hydrothermal method [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018 (10): 68-72.

[11] 贺永飞,王一雍,万兴元,等. 水热法溶出高铁铝土矿过程中含铁矿物的相变行为 [J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(2): 461-469.
HE Yongfei, WANG Yiyong, WAN Xingyuan, et al. Transformation behavior of iron in process of dissolving high-iron bauxite by hydrothermal method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 461-469.

[12] 王和明,王一雍,贺永飞,等. 稻秆高压水热法还原氧化铁的过程研究 [J]. 矿冶工程, 2020, 40 (5): 71-73, 77.
WANG Heming, WANG Yiyong, HE Yongfei, et al. Reduction of

- iron oxide with rice straw by high pressure hydrothermal method [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40(5): 71 – 73, 77.
- [13] 牛宏坤,王一雍,宁哲,等. 高压水热还原法利用生物质分离黄钾铁矾渣中铁的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2017(7): 1–3,5.
- NIU Hongkun, WANG Yiyong, NING Zhe, et al. Study on separation of Fe (III) from jarosite slag by high pressurehydrothermal reduction with cellulose [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2017(7): 1 – 3, 5.
- [14] 朱小峰,张延安,王艳秀,等. 钙化-碳化法利用中低品位铝土矿生产氧化铝的实验研究 [J]. *材料与冶金学报*, 2015, 14(3): 182 – 186,192.
- ZHU Xiaofeng, ZHANG Ting’ an, WANG Yanxiu, et al. Experimental study on calcification-carbonation process for aluminaproduction by using mid-low grade bauxite[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*,2015, 14(3): 182 – 186, 192.

Experimental study on the treatment of high-iron red mud by calcified biomass transformation method

ZHANG Xiaolei^{1,2}, LYU Guozhi^{1,2}, ZHANG Ting’an^{1,2}, RAN Xuan^{1,2}

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

2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multimetal Intergrown Ores of Ministry of Education, Shenyang 110819, China)

Abstract: The content of Fe_2O_3 and Al_2O_3 in red mud is relatively high. At present, there are some problems in the treatment process, such as low recovery rate, high cost and single metal element recovery. In this paper, based on the strong reducibility of biomass under alkaline conditions, the high-iron red mud was treated by calcified biomass transformation method. The effects of various process parameters on the reduction process of hematite in red mud and the dissolution process of sodium alkali and alumina were investigated. The main conclusions are as follows. The hematite in the red mud is transformed into magnetite through the transformation of calcified biomass into magnetite into the transformation slag, and some iron is used as isomorphism to replace the aluminum in the hydrogarnet to generate the iron-hydrogarnet; under the conditions of reaction temperature 280 °C, caustic alkali concentration 240 g/L, biomass addition amount of straw: hematite = 1: 2, liquid-solid ratio 4: 1 and reaction time 1 h, hematite was transformed into magnetite and entered the transformation slag. The maximum reduction rate of Fe_2O_3 could reach 98.13%, and the dissolution rates of Na_2O and Al_2O_3 could reach 88.27% and 86.61%, respectively. The phase ratio of magnetite and iron hydrogarnet in red mud transformation slag can be controlled by calcified biomass transformation method, so as to achieve the ideal effect of alkali removal and aluminum dissolution, and create favorable conditions for the magnetic separation and recovery of subsequent iron. At the same time, the low alkali, low aluminum and low iron content after magnetic separation can be obtained.

Key words: high-iron red mud; corn straw; calcified biomass transformation method; hematite; magnetite