

拜耳法赤泥中铁的提取及残渣制备建材

刘万超, 杨家宽, 肖波

(华中科技大学 环境科学与工程学院, 武汉 430074)

摘要: 以拜耳法赤泥为原料, 经直接还原焙烧-磁选回收铁, 磁选残渣用于生产建筑材料。该赤泥中的氧化铁含量 27.93%, 并以赤(褐)铁矿为主要存在状态。在探讨了焙烧温度、焙烧时间、炭粉及添加剂用量等因素对实验结果影响的基础上, 得出较理想的焙烧条件。在该条件下, 经磨细磁选后所得精矿中, 总铁含量 89.05%, 金属化率 96.98%, 回收率 81.40%, 可用作海绵铁。磁选残渣掺入消石灰经压力成形、蒸汽养护, 试件抗压强度可以达到 24.10 MPa, 可用于生产蒸养砖等建材。残渣在蒸养前后主要矿物组成由霞石转化为钙铝黄长石, 热力学分析证明了在实验条件下该反应发生的可能性。

关键词: 拜耳法赤泥; 铁回收; 建材; 综合利用

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Recovering iron and preparing building material with residues from Bayer red mud

LIU Wan-chao, YANG Jia-kuan, XIAO Bo

(School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Recovery of iron was investigated from red mud (RM) with direct reduction roasting process followed by magnetic separation, and building materials were prepared from residues from magnetic separation process. The effects of different parameters on recovery efficiency of ferrous were studied. The optimum reaction parameters were obtained. The results show that the content of Fe_2O_3 in RM is 27.93%, and hematite and limonite are the major crystalline phase. With the optimum parameters the content of iron in the magnetic separated part is 89.05%, the metallization ratio is 97.69% and the recovery ratio is 81.40%. Construction bricks can be prepared from the residues with the addition hydrated lime followed by mould in a hydraulic machine, and cured with an autoclaved steam. The mean compressive strength of the brick specimens is 24.10 MPa. Main mineral phases are transformed from nepheline in residues to gehlenite in the autoclaved brick specimens. The feasibility of the mineral phase transformation under the experimental conditions is proved by thermodynamics calculation analysis.

Key words: red mud; Bayer process; iron recovery; building materials; comprehensive utilization

赤泥是氧化铝生产过程中产生一种工业废渣。目前国内外对赤泥的处理多以堆置或填海处理为主, 因其碱度高、产量大, 赤泥堆会对周边的水体、土壤、大气等造成严重污染, 并占用大量土地。对赤泥进行综合利用方面的研究势在必行。

烧结法赤泥由于经过 1 200 °C 高温煅烧, 其中含有大量的 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 等活性矿物组分, 可以直接应用于建筑材料生产^[1-3]。拜耳法冶炼氧化铝采用的是强碱 NaOH 溶出高铝、高铁、一水软铝石型和三水铝石型铝土矿, 所产生的拜耳法赤泥中不存在 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 等

活性成分,另外含铁高,耐腐蚀性差,很难直接用于建材行业。虽然希腊的有关学者在赤泥作为烧制水泥原料方面进行了研究^[4],但赤泥掺量只有3%~5%,与赤泥巨大的产生量相比,这种利用方式并不能彻底解决问题。虽然采用从赤泥中提取Ti, Sc等稀有金属的工艺^[5-6]可以获得较高附加值的产品,但一般成本较高、流程复杂,在国内推广困难。针对拜耳法赤泥中铁含量较高的特点,国内外对拜耳法赤泥中回收铁进行了广泛研究^[7-11],可以实现赤泥中铁的回收利用,然而对铁提取后、仍占原赤泥总量60%以上的残渣处置问题未作考虑。为此,本文作者在通过采用直接还原焙烧、磁选制得铁精矿产品之后,进一步将铁分离后的残渣用于生产建筑材料,从而探讨可以实现拜耳法赤泥零排放的可行途径。

1 实验

1.1 实验原料

实验中所用的拜耳法赤泥采自山东某铝电集团氧化铝厂赤泥堆场, XRD分析表明(见图1),该赤泥中主要的矿物组成为方解石、二氧化硅、赤铁矿、针铁矿和伊利石。化学组成及铁物相分析结果表明(见表1和表2),赤泥中的氧化铁含量为27.93%,以赤铁矿、褐铁矿为主要存在状态,二者的含量占赤泥总铁含量的98.41%,其次为硅酸铁。

为减少实验过程中炭粉灰分对实验结果的影响^[12],铁还原实验中所用的还原剂为活性炭,添加剂为分析纯的碳酸钙和碳酸镁。

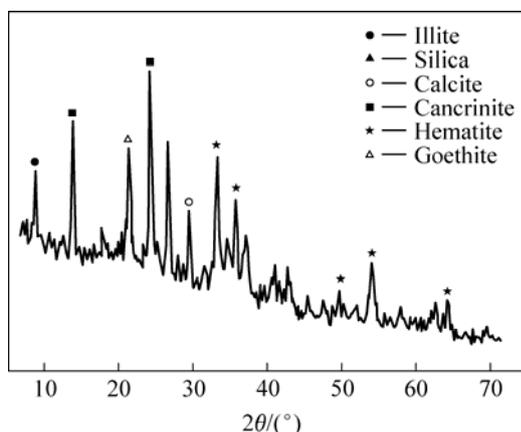


图1 赤泥的XRD谱

Fig.1 XRD pattern of red mud

表1 赤泥的化学组成

Table 1 Chemical analyses of Red Mud (mass fraction, %)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
20.98	27.93	22.0	6.23	1.32	2.3
Na ₂ O	K ₂ O	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	LOI	
10.5	0.04	0.6	3.70	9.96	

表2 赤泥中铁的物相分析结果

Table 2 Chemical phases of iron in Red Mud (mass fraction, %)

Phase	Fe	(Fe/T _{Fe})
Fe ₂ O ₃	19.24	98.41
FeSiO ₃	0.23	1.18
FeCO ₃	0.05	0.26
FeS	0.03	0.15
T _{Fe}	19.55	100.00

生石灰取自河南某氧化铝厂石灰窑,粉磨后消化备用。

1.2 实验仪器与设备

实验所用设备有: PANalytical B.V.产X'Pert PRO型X射线衍射仪;美国EDAX产GENESIS能谱仪;美国EDAX产X荧光探针;磨样机;高温炉;XCGS-79型磁选管;YXQ-LS-50S II型蒸压锅;压力机。自制成形模具I为 d 20 mm×40 mm;自制成形模具II为 d 30 mm×50 mm。

1.3 实验方法

按照设定的配比,将干赤泥、碳粉、添加剂混均后,用成形模具I在10 MPa压力下压制成形。烘干后置于坩埚内,于高温电炉中焙烧,升至既定温度后计时,达到指定时间后取出水冷。磨细后磁选(激磁电流为1 A);分析精矿中总铁、金属铁含量,计算回收率,分析各因素的影响情况。

分析残渣的化学及矿物组成。与消石灰按不同配比混合均匀后,用模具II在20 MPa压力下压制成形(保证每个试样的质量和高度基本相同),试样在 1×10^5 Pa, 80 °C蒸汽中养护11 h,取出后泡水24 h测抗压强度,与未蒸养试样的抗压强度作对比。采用XRD谱分析反应前后矿物组成变化,探讨其反应机理。

2 结果与讨论

2.1 铁回收部分

2.1.1 焙烧温度的影响

分别在 1 150、1 200、1 250 和 1 300 °C 实验条件下, 对压制成形的试样进行焙烧实验, 其他因素: $m(\text{炭粉}):m(\text{赤泥})=18:100$, $m(\text{添加剂}):m(\text{赤泥})=6:100$, 焙烧时间 110 min。焙烧后分析所得到的磁性产品总铁含量、金属铁含量和铁回收率见图 2。

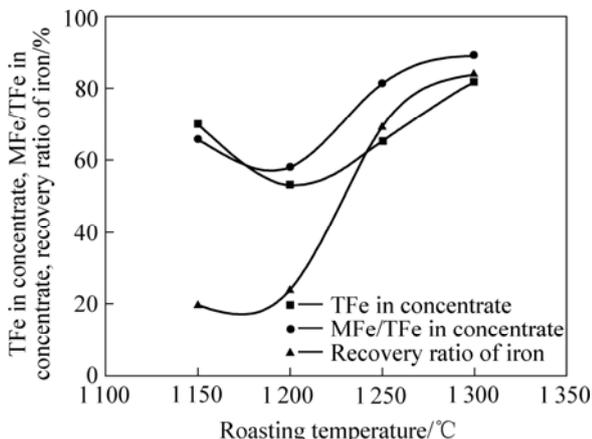


图 2 不同焙烧温度对铁回收率的影响

Fig.2 Effects of roasting temperature on Fe recovery

从图中可以看出, 在 1 200 °C 之后, 随着焙烧温度的提高, 各项指标均增加。在 1 200 °C 时, 精矿中金属化率、总铁含量较 1 150 °C 和 1 250 °C 有明显下降, 这主要是因为, 超过 1 150 °C 以后, FeO 与 SiO₂ 和 Al₂O₃ 等生成 2FeO·SiO₂、2FeO·Al₂O₃ 及 2FeO·2Al₂O₃·5SiO₂ 等熔点较低的复杂混合物, FeO 的活性降低, 并且这些低熔点物质的出现会阻碍 FeO 的还原和金属铁晶粒的生长。而随着温度的提高, 这种阻碍逐步被打破, 由图可以看出, 在 1 300 °C 左右时, 各项指标结果较好。

2.1.2 焙烧时间的影响

保持焙烧温度 1 300 °C、 $m(\text{炭粉}):m(\text{赤泥})=18:100$, $m(\text{添加剂}):m(\text{赤泥})=6:100$ 等因素不变, 对试样进行不同时间的焙烧实验。实验结果如图 3 所示。

从图 3 中容易看出, 在 90 min 时, 反应进行的并不完全, 而在 130 min 以后, 随着时间的延长, 电炉内的还原环境逐步减弱, 被还原的金属铁有被氧化的迹象, 所以金属化率等结果均会下降。因此, 实验中焙烧时间确定为 110 min。

2.1.3 炭粉加入量的影响

保持焙烧温度 1 300 °C、焙烧时间 110 min、 $m(\text{添加剂}):m(\text{赤泥})=6:100$ 等实验条件一致, 炭粉与赤泥质量比在 8、12、16、18 和 20 等不同值之间变化时, 实验结果如图 4 所示。

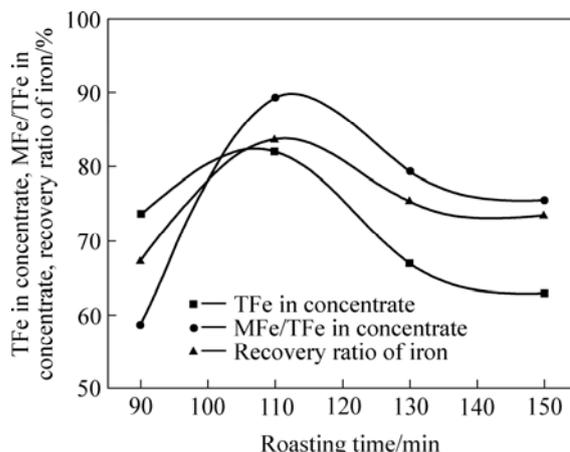


图 3 焙烧时间对铁回收率的影响

Fig.3 Effects of roasting duration on Fe recovery

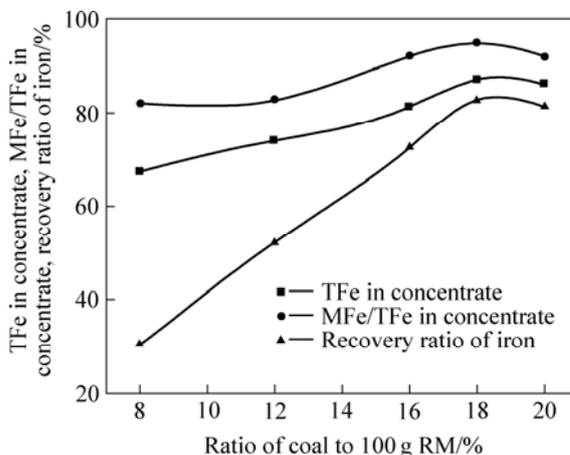


图 4 炭粉加入量对铁回收率的影响

Fig.4 Effects of coal ration on Fe recovery

由图 4 可以看出, 实验结果随着炭粉加入量的增加而转好。当炭粉加入量在 18% 左右时, 精矿部分总铁含量、金属化率和回收率均达到较理想的状态。如果以赤铁矿还原方程为依据, 按赤铁矿含量 27.93% 进行计算, $m(\text{炭粉}):m(\text{赤泥})=6.3:100$, 与之相比, 实验中的用煤量较大, 主要原因在于赤泥中的杂质太多, 影响了炭粉与赤铁矿的接触反应。

2.1.4 添加剂用量的影响

如前所述, 由于赤泥中含有大量的二氧化硅、氢氧化铝等杂质成分, 在 1 200 °C 是会有 2FeO·SiO₂ 等物质生成, 影响铁回收效率, 因此须加入适量碳酸钙、碳酸镁等添加剂。在高温下碳酸钙、碳酸镁分解产生的氧化钙、氧化镁与二氧化硅反应, 生成 CaO·SiO₂ 和 MgO·SiO₂, 提高铁的回收效率, 并有利于下一步的利用。按照不同的添加剂用量进行对比实验发现, 当添加剂用量达到赤泥量的 3% 时, 磁性产品质量达到

稳定, 但铁回收率较低, 实验认为, 添加用量为赤泥量的6%较为合适。详见图5。

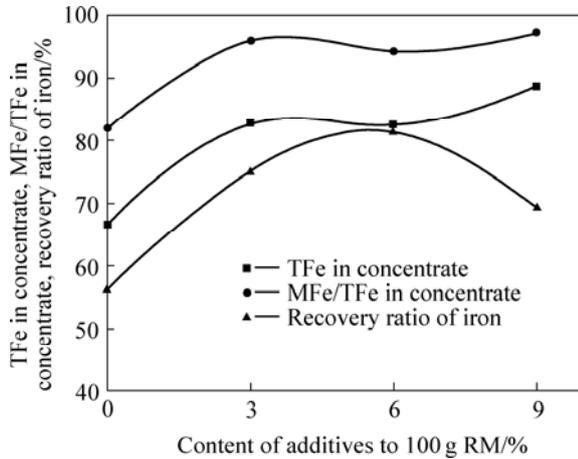


图5 添加剂用量对铁回收率的影响
Fig.5 Effects of content of additives on Fe recovery

2.1.5 精矿产品成分分析

在焙烧温度 1 300 °C、焙烧时间 110 min、 $m(\text{炭粉}):m(\text{赤泥})=18:100$ 、 $m(\text{添加剂}):m(\text{赤泥})=6:100$ 的实验条件下进行还原焙烧试验, 对提取的铁精矿产品进行 X 射线荧光分析, 实验结果列于表 3。结合化学法测定, 该产品中金属铁含量 86.36%, 金属化率 96.98%, 回收率 81.40%。产品铁含量高, 硅、硫、磷等杂质含量低, 达到直接还原铁(海绵铁)的相关质量标准, 可作为炼钢原料, 用于稀释废钢中积累的杂质成分。

表3 精矿产品成分分析

Table 3 Results of XRF of iron concentrate

Element	w/%	x/%
Fe	89.05	80.37
Si	3.75	6.73
Al	6.43	12.01
Ca	0.54	0.68
Mn	0.23	0.22

2.2 残渣制备建材的实验

2.2.1 残渣成分分析

在焙烧温度 1 300 °C、焙烧时间 110 min、 $m(\text{炭粉}):m(\text{赤泥})=18:100$ 、 $m(\text{添加剂}):m(\text{赤泥})=6:100$ 的实验条件下进行还原焙烧试验, 对残渣进行能谱分析(表 4), XRD 分析(见图 7), 并进行制备建材的实验。分析结果表明, 残渣中主要矿物组成为 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 并含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaSiO_3 。

表4 磁选后残渣各元素含量

Table 4 Contents of elements of magnetic separation residue

Element	w/%	x/%
C	1.47	2.77
O	31.79	44.82
Na	10.05	9.86
Mg	1.19	1.11
Al	21.08	17.62
Si	22.28	17.89
K	1.24	0.72
Ca	4.04	2.28
Ti	2.55	1.20
Fe	4.29	1.73

2.2.2 消石灰掺量对比实验

为获得消石灰的最佳掺量, 在其他实验条件相同的情况下, 分别以 9%、13%、17%和 21%不同的掺量进行对比实验, 实验结果见图 6。

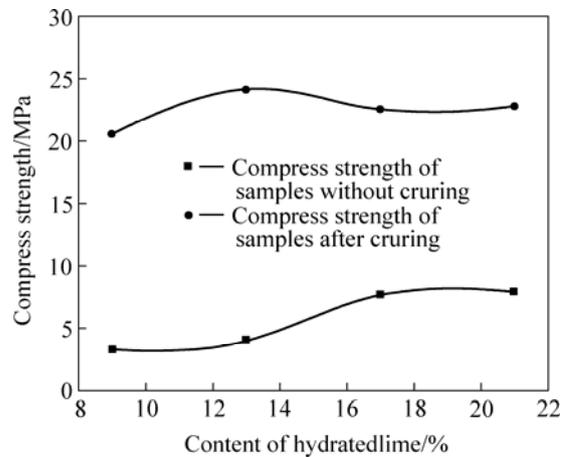


图6 消石灰掺量对试件抗压强度的影响
Fig.6 Effects of content of lime on compressive strength

从图中可以看出, 随着消石灰掺量的增加, 试块的初强度逐步提高, 而蒸养后的强度则在掺量为 13% 时达到最大, 为 24.10 MPa, 并在掺量为 17% 之后逐步稳定。因此, 可将该残渣用于生产蒸养砖等建筑材料。对该残渣与 13% 和消石灰混合蒸养后的试块进行 XRD 分析, 结果如图 7 所示。从图中可看出, 磁选后残渣中以 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 为主, 并伴有少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaSiO_3 , 而与消石灰混合蒸养后, 出现了钙铝黄长石 (C_2AS) 和硅酸二钙 ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)。

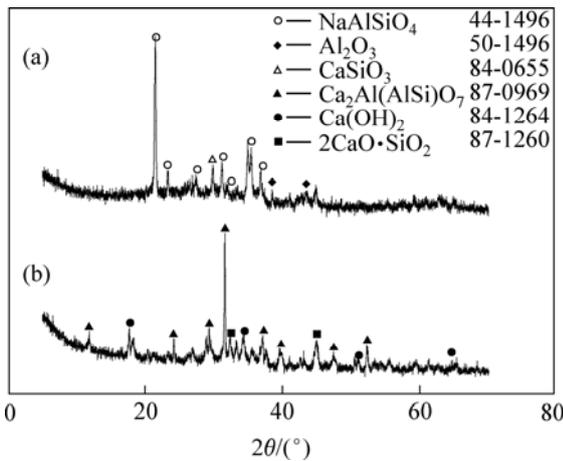
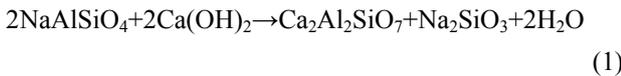


图 7 磁选残渣及试块 XRD 谱
Fig.7 XRD patterns of magnetic separation tailings (a) and testing specimen (b)

2.2.3 反应机理初探

实验中, 霞石与钙铝黄长石之间的转化反应可以表示为



经过霞石、硅酸钠的转化, 赤泥中原有的游离碳酸钠被固定, 从而产品中不会出现“泛碱”现象。反应(1)中的霞石和钙铝黄长石的转化方式未见报道。通过热力学计算, 对霞石与钙铝黄长石之间的转化的可行性进行了分析。有关数据如表 5 所列^[13-15]。

表 5 有关物质的 Gibbs 自由能

Table 5 Gibbs free energy of relative phases (80 °C)

Substance	$\Delta G_f^\ominus / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{NaAlSiO}_4^{1)}$	-2 054.42
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-1 016.42
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7^{2)}$	-4 053.91
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	-1 602.60
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-280.68

1) In Ref.[13]; 2) In Ref.[14]; Others in Ref.[15].

根据计算式

$$\Delta G = \sum v_i G_{i, \text{Resultant}} - \sum v_j G_{j, \text{Reactant}} \quad (2)$$

将数据代入式(2), 可得, 反应(1)的 $\Delta G_{T=80\text{ }^\circ\text{C}} = -76.19 \text{ kJ/mol} < 0$, 该反应可以自发进行。其具体反应机理有待进一步探讨。

3 结论

1) 该拜耳法赤泥中主要的矿物组成为方解石、二氧化硅、赤铁矿、针铁矿和伊利石, 氧化铁含量为 27.93%, 以赤铁矿、褐铁矿为主要存在状态。

2) 焙烧温度、焙烧时间、炭粉及添加剂用量是影响焙烧效果的主要因素。在焙烧温度 1 300 °C、 $m(\text{炭粉}):m(\text{赤泥})=18:100$ 、 $m(\text{添加剂}):m(\text{赤泥})=6:100$ 、焙烧时间 110 min 时, 磁选精矿中总铁含量达到 89.05%, 金属化率为 96.98%, 回收率为 81.40%。产品杂质含量低, 可作为海绵铁做炼钢原料, 用于稀释废钢中积累的杂质成分。

3) 磁选后的残渣中的矿物组成以 NaAlSiO_4 为主, 并含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaSiO_3 。掺入 13% 的消石灰后于 20 MPa 压强下成形, 并在 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$, 80 °C 蒸汽中养护 11 h, 所得试块的平均抗压强度达到 24.10 MPa, 表明该工艺用于生产蒸养砖等建筑材料具有可行性。蒸养反应后的产物主要是钙铝黄长石。

4) 通过反应热力学计算认为, 在蒸养过程中, 由霞石向钙铝黄长石的转化是可以发生的, 其反应机理有待进一步深入探讨。

REFERENCES

[1] 杨家宽, 侯建, 齐波, 刘伟, 郭怀胜, 肖波. 铝业赤泥免烧砖中试生产及产业化[J]. 环境工程, 2006, 24(4): 52-55.
 YANG Jia-kuan, HOU Jian, QI Bo, LIU Wei, GUO Huai-sheng, XIAO Bo. Pilot-scale production and industrialization of the no-fired bricks from Red Mud in aluminium industry[J]. Environmental Engineering, 2006, 24(4): 52-55.

[2] 张培新, 林荣毅, 闫加强. 赤泥黑色玻璃的稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(4): 551-555.
 ZHANG Pei-xin, LIN Rong-yi, YAN Jia-qiang. Stability of glasses using red mud as raw materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(4): 551-555.

[3] 杨家宽, 陈凡, 侯建, 肖波, 刘伟. 赤泥高等级路面基层材料的工程应用[J]. 中国市政工程, 2006(5): 7-9.
 YANG Jia-kuan, CHEN Fan, HOU Jian, XIAO Bo, LIU Wei. Engineering application of basic level materials of Red Mud High level pavement[J]. China Municipal Engineering, 2006(5): 7-9.

[4] TSAKIRIDIS P E, AGATZINI-LEONARDOU S, OUSTADAKIS P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker[J]. Journal of Hazardous Materials,

- 2004, 116(1/2): 103-110.
- [5] SMIRNOV D I, MOLCHANOVA T V. The investigation of sulfuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the Red Mud of alumina production[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 45(3): 249-259.
- [6] OCHSENKUHN-PETROPOULOU M T, HATZILYBERIS K S, MENDRINOS L N, SALMAS C E. Pilot plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(23): 5794-5801.
- [7] LI L Y. A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings[J]. *Waste Management*, 2001(21): 525-534.
- [8] PIGA L, POCHETTI F, STOPPA L. Application of thermal analysis techniques to a sample of Red Mud-a by-product of the Bayer process-for magnetic separation[J]. *Thermochimica Acta*, 1995(254): 337-345.
- [9] 梅贤功, 袁明亮, 陈 苾. 高铁拜耳法赤泥煤基直接还原工艺的研究[J]. *有色金属(冶炼)*, 1996(2): 27-30.
MEI Xian-gong, YUAN Ming-liang, CHEN Jin. Research on process of coal-based direct reduction of high-iron-content Red Mud[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 1996(2): 27-30.
- [10] 刘子高, 艾孟井. 拜耳法赤泥的处理和利用[J]. *中国有色金属学报*, 1997, 7(1): 40-44.
LIU Zi-gao, AI Meng-jing. Treatment and utilization of Red Mud derived from Bayer Process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1997, 7(1): 40-44.
- [11] 刘永康, 梅贤功. 高铁赤泥煤基直接还原的研究[J]. *烧结球团*, 1995, 20(2): 5-9.
LIU Yong-kang, MEI Xian-gong. Study on coal-based direct reduction of high-iron-content red mud[J]. *Sintering and Pelletizing*, 1995, 20(2): 5-9.
- [12] 梅贤恭, 袁明亮, 左文亮, 陈 苾. 高铁赤泥煤基直接还原中铁晶粒成核及晶核长大动力学[J]. *中南工业大学学报*, 1996, 27(2): 159-164.
MEI Xian-gong, YUAN Ming-liang, ZUO Wen-liang, CHEN Jin. Kinetics of the nucleation and grain growth of metallic phase in direct reduction of high-iron red mud with coal base[J]. *Journal of Central South University of Technology (Natural Science)*, 1996, 27(2): 159-164.
- [13] 史建公, 卢冠忠, 曹 钢. 一种计算分子筛标准 Gibbs 生成自由能的新方法[J]. *化工学报*, 2006, 57(12): 2806-2811.
SHI Jian-gong, LU Guan-zhong, CAO Gang. A new method of calculating Gibbs free energy of formation of zeolites[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2006, 57(12): 2806-2811.
- [14] 李小斌, 李永芳, 刘祥民, 刘桂华, 彭志宏, 翟玉春. 复杂硅酸盐矿物 Gibbs 自由能和焓的一种近似算法[J]. *硅酸盐学报*, 2001, 29(3): 232-237.
LI Xiao-bin, LI Yong-fang, LIU Xiang-min, LIU Gui-hua, PENG Zhi-hong, ZHAI Yu-chun. A simple method of Gibbs free energy and enthalpy of complicate silicates[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2001, 29(3): 232-237.
- [15] 梁英教, 车荫昌, 刘晓霞, 李乃军. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 92-254.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang, LIU Xiao-xia, LI Nai-jun. *Inorganic thermodynamic data Manual*[M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993: 92-254.

(编辑 陈爱华)