



## 赤泥转型-碱溶提铝过程钛的矿相转化

王玲<sup>1</sup>, 周晨晨<sup>1</sup>, 范燕青<sup>2</sup>, 马保中<sup>1</sup>, 王成彦<sup>1</sup>, 傅昕<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083;

2. 北京矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

**摘要:** 针对当前赤泥资源中钛直接回收工艺存在选择性差、回收率低、能耗高等缺陷, 本文对拜耳-烧结联合赤泥中钛的赋存状态及其在钙化转型-选择性碱溶提铝过程的物相转化进行系统研究。结果表明: 赤泥中含TiO<sub>2</sub> 5.40%(质量分数), 其中80.65% TiO<sub>2</sub>以类质同象形式分散于水钙铝榴石中, 15.25% TiO<sub>2</sub>分散于以钙霞石为主的沸石中。赤泥中钛经钙化烧结转型后由分散态转型为独立矿相钙钛矿, 碱溶过程铝的溶出率大于90%, 钛则富集于提铝渣中。转型过程钙钛矿的结晶速度缓慢, 在烧结时间为60 min、以2 °C/min缓冷的条件下, 仅52.63%钙钛矿结晶粒度大于0.02 mm。当提铝渣粒度磨细至90%小于0.038 mm时, 钙钛矿的单体解离度也仅为38.30%。这极大地制约了提铝渣中钛的浮选分离与富集, 湿法酸浸工艺更适合提铝渣中钛的进一步提取。

**关键词:** 赤泥; 提铝渣; 钛; 赋存状态; 水钙铝榴石; 类质同象; 钙钛矿

文章编号: 1004-0609(2022)-09-2714-12

中图分类号: TF821

文献标志码: A

**引文格式:** 王玲, 周晨晨, 范燕青, 等. 赤泥转型-碱溶提铝过程钛的矿相转化[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2714-2725. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42149

WANG Ling, ZHOU Chen-chen, FAN Yan-qing, et al. Mineral phase transformation of titanium during red mud modifying and alkaline leaching for aluminum[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2714-2725. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42149

赤泥是从铝土矿中提炼氧化铝时产生的一种强碱性固体粉末废弃物, 产量大, 每生产1 t氧化铝会产出1~2.5 t赤泥<sup>[1-2]</sup>。根据氧化铝生产工艺的不同, 赤泥分为拜耳法赤泥、烧结法赤泥和拜耳-烧结联合生产的烧结赤泥<sup>[3-4]</sup>。

赤泥既是一种固体废弃物, 又是一种可综合利用的二次资源<sup>[5-6]</sup>, 含有铁、钛、稀土等多种有价金属, 赤泥中钛含量变化大, 一般在1.9%~21.2%(质量分数)之间。近年来从赤泥回收钛的研究非常活跃, 已成赤泥综合利用研究热点之一。目前, 从赤泥中回收钛一般分为火法预处理提铝-炉渣浸出

工艺、直接酸浸工艺和选冶联合工艺<sup>[7-11]</sup>。火法预处理提铝-炉渣浸出工艺<sup>[12-15]</sup>是在酸浸作业前, 在赤泥中加入焦炭及铵盐、钙盐或钠盐后进行高温烧结, 高铁赤泥加入焦炭还原烧结后可有效回收铁, 铵盐、钙盐等可使赤泥中矿相重构, 提高碱溶提铝选择性, 进而达到富集钛和有价金属的目的。直接酸浸工艺<sup>[16-22]</sup>是采用硫酸及盐酸等酸浸介质作用于赤泥, 将钛转入溶液或富集于渣中进一步处理, 李轶韬等<sup>[16]</sup>预先用SO<sub>2</sub>降低赤泥碱性, 然后用硫酸浸出, 赤泥中TiO<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>反应生成Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>进入溶液, Fe、Na、K也生成可溶盐进入溶液, 而CaO、

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1901903)

收稿日期: 2021-08-05; 修订日期: 2021-10-12

通信作者: 马保中, 教授, 博士; 电话: 010-62333170; E-mail: bzhma\_ustb@yeah.net

SiO<sub>2</sub>以沉淀形式进入渣相。KASLIWAL等<sup>[17]</sup>用盐酸浸出赤泥, Al、Fe、Na、K则以可溶性氯盐形式进入溶液, 而TiO<sub>2</sub>不与HCl反应以残余物形式留在渣中, 然后用碳酸钠烧结浸出残余物, 得到富集率达76%的TiO<sub>2</sub>。选冶联合回收工艺是烧结、酸浸与传统磁选、重选或浮选等选矿工艺相结合的提钛新方法, 它克服了直接酸浸工艺酸用量大, 浸出条件苛刻的弊端, 同时是对火法预处理-湿法提钛工艺的优化, 可提高Ti、Fe等金属分离的选择性。

几种工艺均能做到在回收钛的同时兼顾其他有价元素的有效回收, 又能使大量赤泥得到利用, 最终达到变废为宝、节约社会资源、减少环境污染的目的, 不足之处是仍然存在能耗高、浸出选择性差、钛的回收率偏低等缺陷。相关文献<sup>[23-25]</sup>对赤泥及处理过程中钛的赋存状态及物相转化的研究仍有进一步研究的空间<sup>[23-25]</sup>, 基于此, 本文立足赤泥低温钙化转型-碱溶高效提铝-提铝渣回收钛技术, 对拜耳-烧结合法产出的低铁赤泥及处理过程中钛的赋存状态及含钛矿相转化规律进行深入研究, 为进一步提高钛综合回收率提供矿物学依据。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

本文所研究的样品为拜耳-烧结合法产出的烧结赤泥, 其化学组成见表1。从表1可知, 赤泥中主要成分为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>和CaO, 含量合计为61.65%; 其次为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>O, 含量合计为20.18%, 其中, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为8.39%, TiO<sub>2</sub>含量为5.40%。赤泥中挥发分含量较高, 为15.23%, 根据DSC-TG分析, 主要为吸附水、沸石水、结晶水和结构水, 原料为典型的低铁富钛赤泥。

表1 赤泥化学成分分析

Table 1 Chemical composition of red mud sample (mass fraction, %)

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	LOI
28.53	16.78	16.34	8.39	5.40	6.39	15.23

LOI: Loss on ignition

### 1.2 实验方法及思路

实验思路为低铁赤泥经过低温低钙干法烧结使矿相发生转变, 形成低钙铝酸盐熟料, 再经碱溶高

效提铝后获得富钛提铝渣, 对赤泥、烧结料和提铝渣进行钛赋存状态及物相转化研究, 并对提铝渣中钙钛矿进行粒度及解离度分析, 为提高低温低钙提铝工艺中钛的物相转化率及进一步酸浸或浮选获得钙钛矿产品提供矿物学数据。实验流程图及物相分析取样点如图1所示, 取样点①、②和③分别指赤泥、烧结料和提铝渣。

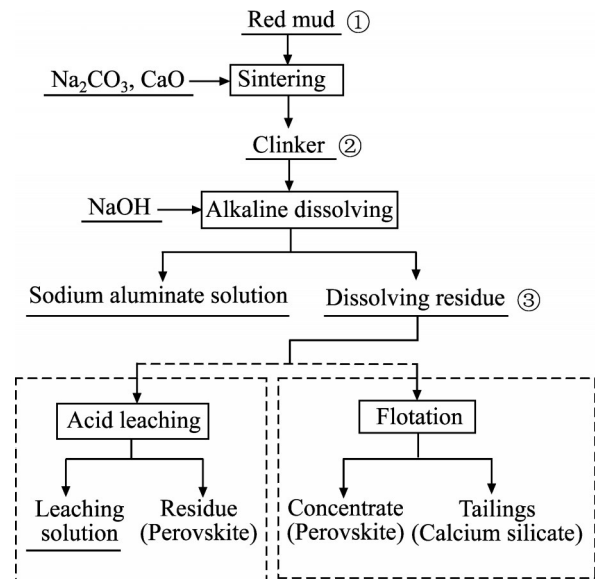
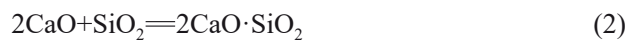


图1 赤泥处理实验流程及物相分析取样点①、②和③

Fig. 1 Experimental flowsheet of red mud treatment process and sampling positions ①, ② and ③ for phase investigation

低铁赤泥按一定比例配入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及CaO后烧结过程包含以下几个主要反应:



根据原料成分及主要反应, 赤泥转型烧结实验按照摩尔比  $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1$  加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 重点考察CaO加入量、烧结温度和反应时间对钛物相转化及钙钛矿结晶粒度的影响。

利用Factsage7.0软件计算上述反应的标准吉布斯自由能ΔG<sup>0</sup>与温度T的关系, 计算结果如图2所示。

根据赤泥烧结过程主要反应热力学计算可知, 反应(1)在温度903 K以上发生, 随着温度增加, 反

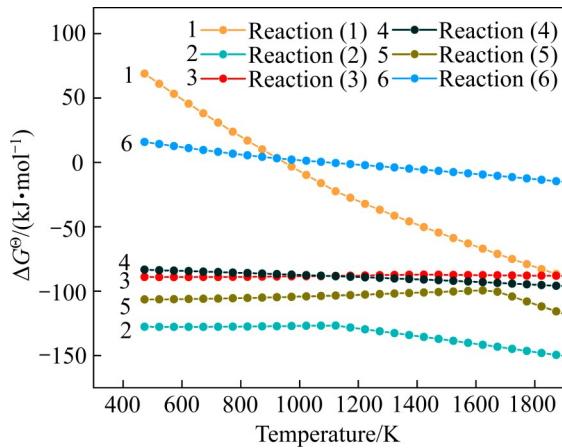


图2 烧结过程反应(1)~(6)的 $\Delta G^\ominus$ - $T$ 关系

Fig. 2 Relationship between  $\Delta G^\ominus$  and  $T$  for reactions (1)~(6)

应趋势明显增强；反应(6)在 923 K 以上发生，随着温度增加，反应趋势逐步增强，其余反应亦容易进行，其中反应(2)在 1173 K 以后反应趋势明显增强；反应(3)和(4)的标准吉布斯自由能 $\Delta G^\ominus$ 几乎不随温度发生变化；反应(5)在 1673 K 以后反应趋势明显增强。为了保证反应(1)快速充分进行，而尽量避免反应(5)和反应(6)的发生，实验温度区间选取 1273~1473 K。在最佳烧结温度下进行了反应时间实验，反应时间分别为 40、50、60、70 和 80 min。按以上配料计算原则，称取代表性赤泥样品与碳酸钠( $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1$ )、过量氧化钙( $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)=1.4$ )均匀混合装入刚玉坩埚，放入马弗炉随炉升温进行钙化烧结温度和烧结时间条件实验，根据衍射分析确定最佳烧结温度和反应时间。在此基础上进行氧化钙变量实验，并在不同冷却条件下缓冷至室温。冷却熟料经干式研磨后缩分适量放入高压釜进行碱溶实验，碱溶结束后过滤、洗涤至中性，考察碱溶渣中钙钛矿粒度和解离度。

### 1.3 物相分析方法

固相样品的化学成分分析采用 XRF-1800 扫描型 X 射线荧光光谱仪，液相成分分析采用 ICP (Optima 7000DV 型 ICP-OES 电感耦合等离子体全谱直读光谱仪)，物相结构分析使用日本理学 SmartLab9KW 型 X 射线衍射仪，铜靶，衍射角范围为  $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ ，扫描速率 0.1 s/步，步长  $0.02^\circ$ 。粉末样品经环氧树脂胶固并抛光后进行光

学显微镜(Leica DM4P 光学显微镜)观察和扫描电镜(JEOL-7001F-77#+OXFORD, JEOL-7001F-78#+BRUKER)微区分析，粉末样品经包埋减薄处理后进行透射电镜(JEM-2100)微区结构和成分分析。钙钛矿粒度和解离度分析采用矿物自动分析仪(BGRIMM process mineralogy analyzer, 简称 BPMA)测量和统计。

实验过程使用的碳酸钠、氧化钙及氢氧化钠均为分析纯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 赤泥中钛的赋存状态

赤泥的 X 射线衍射分析(见图 3)、光学显微镜及扫描电镜能谱分析结果显示，赤泥中主要矿相为三水铝石、水钙铝榴石和以钙霞石为主的沸石类矿物，其次为赤铁矿、方解石、高岭石、埃洛石及针铁矿等。赤泥中高岭石、埃洛石是铝土矿生产氧化铝过程中碱溶不彻底的原料残余物，而大量三水铝石是氧化铝在低碱度下反向水解形成的。在 XRD 谱及显微微区分析中，未探测到赤泥中存在钛的独立矿相。XRD 谱中  $5^\circ \sim 10^\circ$  低角度区间的高背底衍射峰与沸石的特征峰位吻合，衍射峰的峰形宽泛显示沸石类矿相的结晶粒度较细或结晶程度较低。

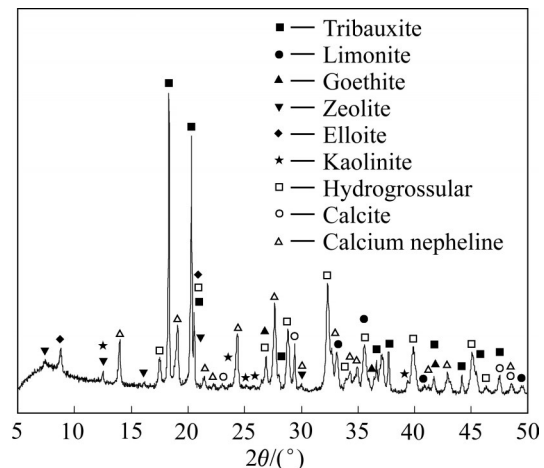


图3 赤泥的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of red mud

图 4 所示为赤泥中矿相的形貌特征及相互关系。根据粒度大小将各矿相分为角砾状矿相和胶结状矿相，其中角砾状矿相指粒度较粗，且在显微镜下具有明显颗粒边界的三水铝石、方解石、赤铁矿

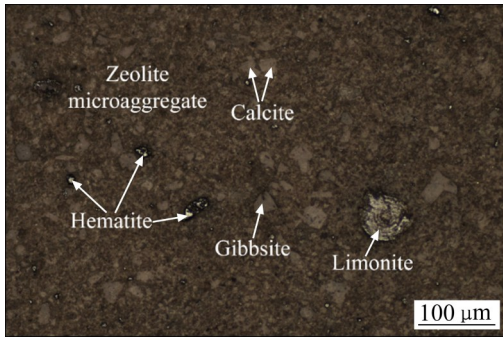


图4 赤泥中各矿相在光学显微镜下的形貌特征  
**Fig. 4** Morphology characterization of mineral phases in red mud using optical microscope

和针铁矿, 粒状矿相多为单体, 粒度分布于 20~50 μm; 胶结状矿相指沸石、水钙铝榴石、高岭石、埃洛石等微细粒集合体, 集合体中各矿相粒度均小于 5 μm。赤泥中角砾状矿相普遍被胶结状矿相包

覆, 很难用物理方法分离。

为考察赤泥中钛的赋存状态, 对其中各物相进行扫描电镜观察及 X 射线能谱分析, 分析结果如图 5 和图 6 所示。图 5 显示三水铝石、方解石等角砾状矿相不含钛, 胶结质矿相是赤泥中钛的主要载体。由于胶结质矿相粒度很细, 选择在高倍(5 万倍以上)扫描电镜下观察其形貌特征并进行微区 X 射线能谱分析(EDS)。结果发现, 胶结质中水钙铝榴石是钛的主要载体, 其次为钙霞石。随机多点 EDS 分析显示, 水钙铝榴石含 Ti 7%~8%, 钙霞石含 Ti 0.5%~1%。另外, 角砾状针铁矿有时含 Ti, 一般小于 1%, 成分不稳定。在扫描电镜下对赤泥进行元素 EDS 面分布分析, 结果进一步表明, 赤泥中 Ti 与水钙铝榴石中主要元素 Si、Al、Ca 有正相关关系, 与方解石中 Ca、三水铝石中 Al 及沸石中 Na 元素无相关关系, 与部分针铁矿中 Fe 有一定相关

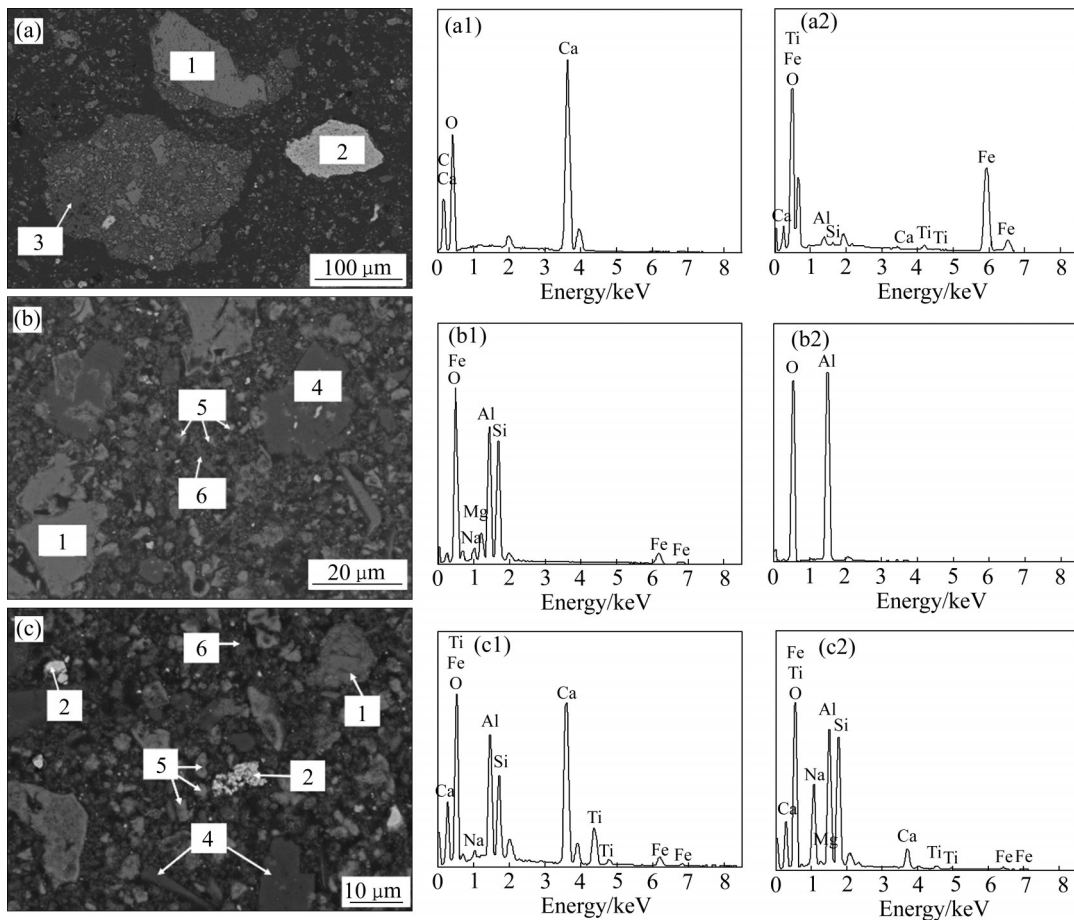


图5 赤泥中各矿相的 SEM 像及 EDS 分析  
**Fig. 5** SEM images((a), (b), (c)) and EDS ((a1), (a2), (b1), (b2), (c1), (c2)) of mineral phases in red mud: (a) Containing phases 1, 2, 3; (b) Containing phases 1, 4, 5, 6; (c) Containing phases 1, 2, 4, 5, 6; (a1) Phase 1, calcite; (a2) Phase 2, limonite; (b1) Phase 3, kaolinite; (b2) Phase 4, gibbsite; (c1) Phase 5, hydrogrossular; (c2) Phase 6, cancrinite

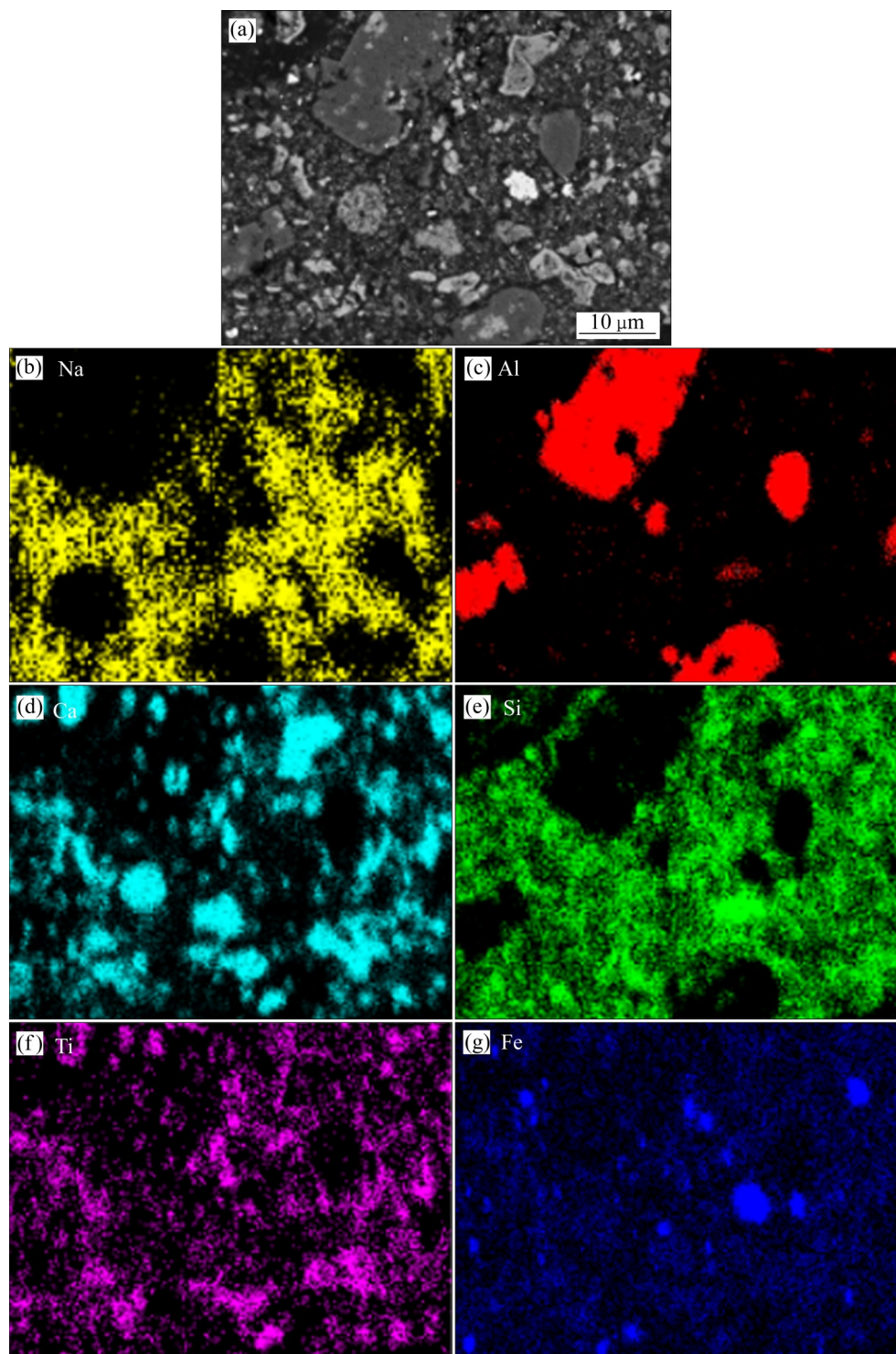


图6 赤泥的SEM像及元素Na、Al、Ca、Si、Fe和Ti的面分布

Fig. 6 SEM image(a) and elements mapping distribution of Na(b), Al(c), Ca(d), Si(e), Fe(g) and Ti(f) in red mud

关系。

扫描电镜及能谱分析结果表明, 烧结赤泥中钛主要以分散态分布于水钙铝榴石中, 为进一步查明水钙铝榴石中钛是以类质同象形式取代, 还是以微晶钛矿机械夹杂于其中, 对水钙铝榴石进行透射

电镜结构及成分分析, 其结果如图7所示。

由图7可知, 在200nm的微区范围内水钙铝榴石仍为多晶集合体(见图7(a)), 可见微晶边界, 边界之间充填隐晶或非晶沸石类物相, 图7(b)中区域A为水钙铝榴石, 可见清晰晶格, 未见机械夹杂

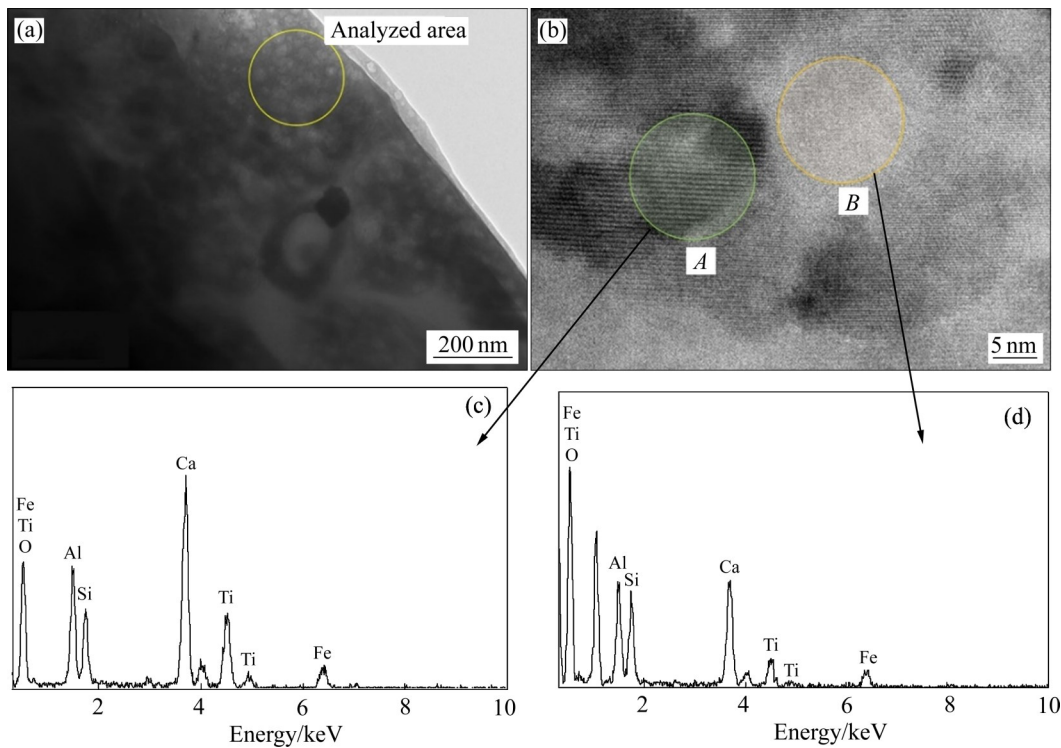


图7 水钙铝榴石的TEM像(a)和(b)及区域A和B的EDS谱(c)和(d)

Fig.7 TEM images (a) and (b), and EDS spectra (c) and (d) of hydrocalumite in areas A and B

相, 对应图7(c)中能谱分析结果, 水钙铝榴石含 $\text{TiO}_2$  13.85%, 进一步证实钛以类质同象分布于水钙铝榴石中, 分子式为 $\text{Ca}_3(\text{Ti, Fe, Al})_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ , 其中 $x$ 接近1.5, 即分子式为 $\text{Ca}_3(\text{Ti, Fe, Al})_2(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{OH})_6$ 。从晶体化学角度分析,  $\text{Ti}^{4+}$ 半径0.69 Å,  $\text{Fe}^{3+}$ 半径0.64 Å, 两者与 $\text{Al}^{3+}$ 半径0.51 Å接近, 电负性分别为1.6、1.8和1.5, 均易与 $\text{O}^{2-}$ 形成六次配位, 使得部分 $\text{Al}^{3+}$ 的位置被 $\text{Ti}^{4+}$ 或 $\text{Fe}^{3+}$ 取代, 同时, 多余的正电荷由 $[\text{OH}]^-$ 补偿。水钙铝榴石与石榴石族矿物一样属于等轴晶系, 颜色可见绿至蓝绿色、粉色、白色或无色, 密度为 $3.46 \text{ g/cm}^3$ , 由于结构中部分 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 被 $[\text{OH}]^-$ 替代, 密度偏低。图7(b)中区域B为沸石或钠铝硅酸盐非晶相, 未见清晰格子结构, 由图7(d)能谱分析可知该区域钛含量较低, 一般为2%~3%, 推断钛为吸附态或固溶体形式。

在各物相组成及成分分析基础上, 对赤泥中含钛物相进行元素平衡分布推算, 赤泥中钛首先以类质同象赋存于水钙铝榴石中, 钛在其中的分布率为80.65%, 其余15.25%分布在以钙霞石为主的沸石中, 还有少量分布于针铁矿中, 分布率为4.10%。

由此可见, 富集钛的前提需要含钛物相结构破

坏, 钙化烧结则有利于硅酸盐相结构破坏, 将钛从硅酸盐相中释放并与氧化钙重组为钙钛矿。

## 2.2 烧结条件对钛物相转化的影响

根据赤泥成分及物相转型需要的理论CaO添加量, 确定添加CaO后赤泥混料的钙硅比(CaO与 $\text{SiO}_2$ 的质量比, 用C/S表示)为1.0, 进行赤泥的不同烧结温度及不同烧结时间室验。烧结熟料在空气中缓冷, 冷却后烧结料的XRD分析(见图8和图9)显示, 赤泥中各矿相经钙化烧结后转型为钙钛矿、硅酸钙、三水铝石、铝酸钠和钙铝黄长石。烧结温度与物相转型程度密切相关, 随着烧结温度上升, 钙钛矿相的衍射强度逐渐增加, 烧结温度达到 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时钙钛矿结晶较好。保持烧结温度为 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , 随反应时间延长, 钙钛矿的结晶度也有所增加, 当保温时间为60 min后达到稳定。

## 2.3 烧结条件对铝、钛溶出率的影响

选取烧结温度为 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 及反应时间60 min进行氧化钙添加量实验, 并对不同烧结温度及钙硅比条件下的烧结熟料进行 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{TiO}_2$ 的溶出分离实

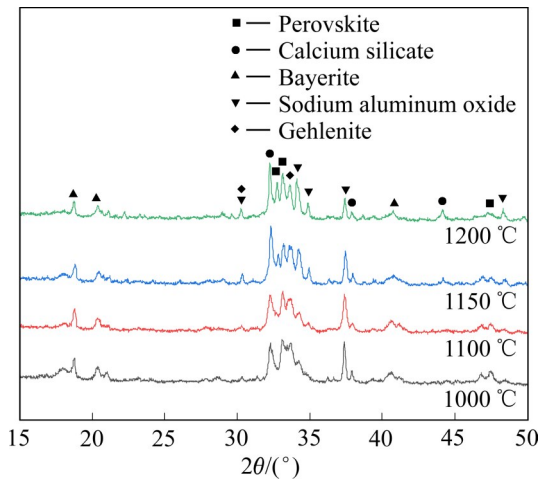


图8 不同温度下烧结熟料的XRD谱

Fig. 8 XRD patterns of clinker sintered at different temperatures

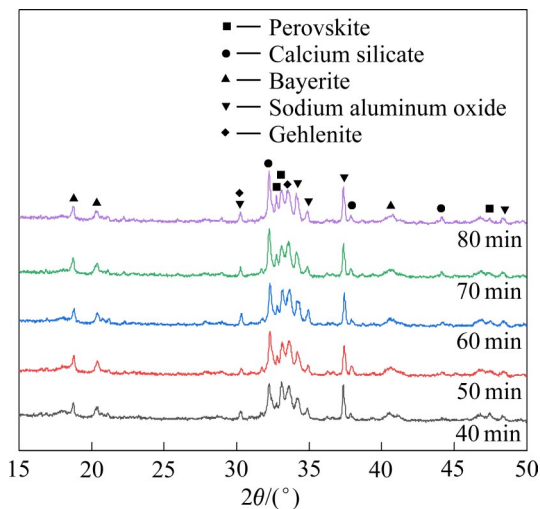


图9 赤泥在1150 °C保温不同时间的XRD谱

Fig. 9 XRD patterns of red mud hold at 1150 °C for different times

验。根据已有文献的溶出条件<sup>[26-27]</sup>，同时考虑本实验样品的化学成分，确定溶出实验条件苛性碱浓度  $N_k=40$  g/L，温度为80 °C，时间为15 min，实验结果如图10和图11所示。

从图10可以看出，烧结温度对铝的溶出率影响最大，从1000 °C到1150 °C时，随着温度的升高铝的溶出率明显增加，但当温度达到1200 °C时，铝的溶出率急剧下降。这是因为有一部分铝酸钠与硅反应生成铝硅酸盐。当C/S从0.6变化到1.4时，铝的溶出率先增加后减小，在C/S为1.0时，铝的

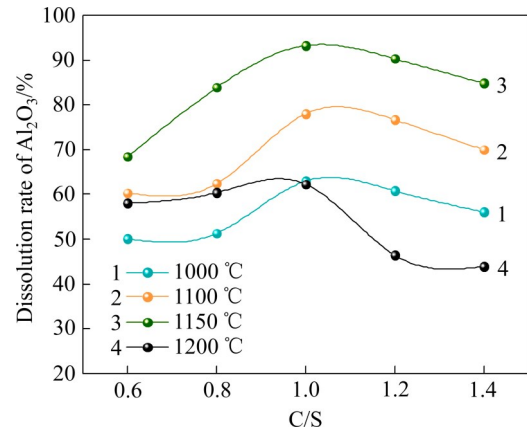


图10 烧结温度及钙硅比(C/S)对烧结熟料中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶出率的影响

Fig. 10 Effects of sintering temperature and C/S on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolution in sintered clinker

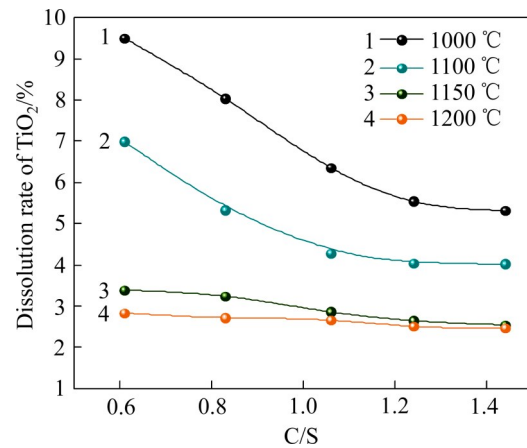


图11 烧结温度及钙硅比对烧结熟料中TiO<sub>2</sub>溶出率的影响

Fig. 11 Effects of sintering temperature and C/S on TiO<sub>2</sub> dissolution in sintered clinker

溶出率最大，达到90%以上。

从图11的实验结果可以看出，随着温度升高，C/S逐渐增大，钛的溶出率逐渐降低，在铝的最佳溶出条件下，钛的溶出率为2.80%，随着温度进一步升高，钙硅比进一步增大，钛的溶出率变化不大。由此可见，低铁赤泥经过低温低钙干法烧结使矿相发生转变，形成低钙铝酸盐熟料，再经碱溶可实现选择性高效提铝，并获得富钛提铝渣。

### 2.3 提铝渣中钛的赋存状态

对提铝渣中钛的赋存状态及钙钛矿的赋存形态进行进一步分析，为提铝渣中钛回收工艺的选取提

供矿物学依据。提铝渣的成分分析结果如表 2 所示, 与赤泥原料相比, 提铝渣中  $Al_2O_3$  明显降低,  $Fe_2O_3$  和  $Na_2O$  含量小幅度降低,  $SiO_2$ 、 $CaO$  和  $TiO_2$  含量增加,  $TiO_2$  在提铝渣中明显富集, 含量为 9.53%。

表 2 提铝渣化学成分分析

Table 2 Chemical composition of aluminum dissolving residue (mass fraction, %)

$Al_2O_3$	$SiO_2$	$CaO$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	$Na_2O$	$MgO$
5.07	21.57	23.23	8.09	9.53	4.93	1.28

对提铝渣进行 X 射线衍射分析, 其 XRD 谱如图 12 所示, 提铝渣中结晶矿相主要为钙钛矿、碳酸钙、硅酸二钙、钙铝榴石和钙黄长石。

光学显微镜下提铝渣中矿相的形貌特征如图 13 所示。由图 13 可看出, 提铝渣中方解石、氧化铁及钙钛矿呈现为细颗粒自形晶, 大部分粒度小于  $30\ \mu m$ , 其余物相呈现为微细颗粒集合体。采用高倍扫描电镜观察, 其结果如图 14 所示, 钙钛矿主要呈细晶、微晶或雏晶析出, 少量聚集为较粗的多晶集合体, 粒度大部分小于  $38\ \mu m$ 。硅酸二钙、钙铝榴石和钙黄长石均以微晶包裹于含钠钙的铝硅酸盐非晶相中。

综上所述, 提铝渣中钛主要存在两种赋存状态, 一种是以独立矿相钙钛矿形式存在, 也是最主

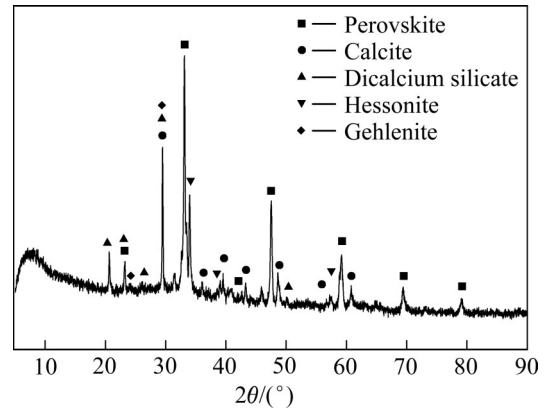


图 12 提铝渣的 XRD 谱

Fig. 12 XRD patterns of aluminum dissolving residue

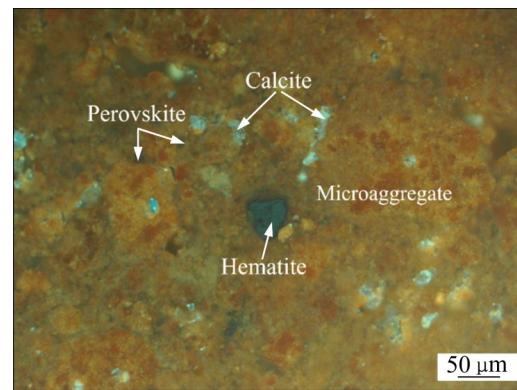


图 13 提铝渣中矿相的光学显微组织

Fig. 13 Optical morphology of minerals in aluminum dissolving residue

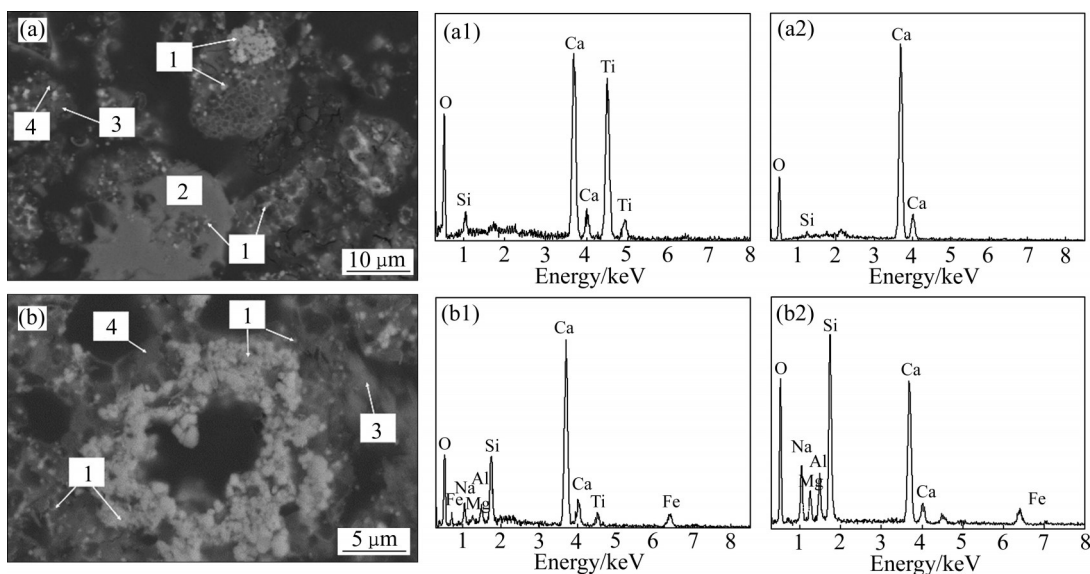


图 14 提铝渣中方解石、钙钛矿及非晶相的 SEM 像及 EDS 谱

Fig. 14 SEM images(a), (b) and EDS patterns((a1), (a2), (b1), (b2)) of mineral phases in aluminum dissolving residue: (a) Containing phases 1, 2, 3, 4; (b) Containing phases 1, 3, 4; (a1) Phase 1, perovskite; (a2) Phase 2, calcite; (b1) Phase 3, dicalcium silicate; (b2) Phase 4, calcium silicate



要的赋存形式, 钛在其中的分布率为83.33%, 其余钛以固溶体形式分散于含钙钠的铝硅酸盐非晶相中。

#### 2.4 提铝渣中钙钛矿的结晶粒度

提铝渣中钙钛矿可以通过两种途径进一步富集回收, 一种是通过浮选方法分离<sup>[28-31]</sup>, 另一种是酸浸法分离<sup>[32-35]</sup>。其中浮选分离前提是钙钛矿结晶粒度较粗, 在适当磨矿细度下可充分单体解离, 在现有经济技术条件下, 粒度需要大于0.020 mm。为了考察钙钛矿结晶粒度, 采用基于扫描电镜的矿物自动分析仪(BPMA)对不同缓冷条件下熟料经碱溶后的提铝渣中钙钛矿进行粒度分析, 统计结果见图15。

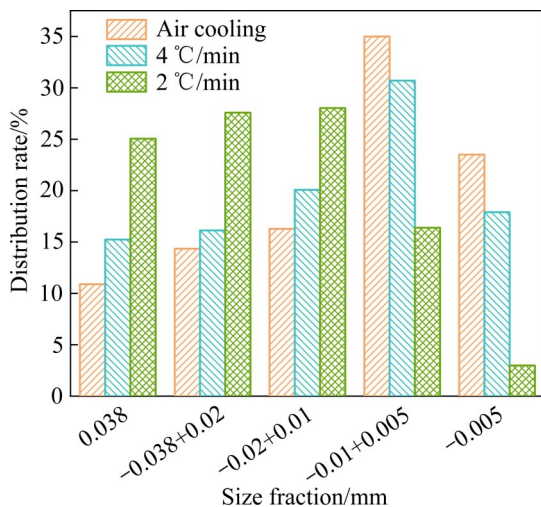


图15 不同冷却条件下钙钛矿的粒度分布特征

Fig. 15 Particle size distribution of perovskite under different cooling conditions

从图15可以看出, 钙钛矿的结晶粒度整体很细, 在室温缓冷条件下, 大于0.02 mm粒级的钙钛矿分布率仅为25.22%; 大部分钙钛矿粒级小于0.01 mm, 分布率为58.51%。在4 °C/min的降温速率下随炉缓慢冷却后, 粒级大于0.02 mm的钙钛矿分布率为31.34%, 粒级0.01 mm以下钙钛矿的分布率略有下降, 为48.60%; 在2 °C/min的随炉降温条件下, 粒级大于0.02 mm的钙钛矿分布率为52.63%, 粒级小于0.01 mm的钙钛矿分布率下降至19.35%。由此可见, 缓慢冷却有利于钙钛矿析出并结晶长大, 但即使在降温速率2 °C/min下, 钙钛矿的结晶粒度仍然很细。将提铝渣经过湿法球磨后分析钙钛

矿的单体解离程度, 当磨矿粒级-0.038 mm的分布率为90%时, 钙钛矿的单体解离度也仅为38.30%, 单体解离不充分是制约提铝渣中钛浮选分离的主要因素。基于钙钛矿粒度及解离度统计结果, 本试验流程获得的提铝渣中钛适合采用湿法浸出方法回收, 若要采取浮选方法, 需进行改性等预处理后促进钙钛矿晶粒进一步长大。

### 3 结论

1) 联合法低铁赤泥中矿相主要为三水铝石、水钙铝榴石和以钙霞石为主的沸石类矿物, 其次为赤铁矿、方解石、高岭石、埃洛石及针铁矿等。赤泥中TiO<sub>2</sub>含量为5.40%, 其中钛以类质同象分散于水钙铝榴石、钙霞石及针铁矿中, 分布率分别为80.65%、15.25%及4.10%。

2) 经过低温低钙干法烧结, 赤泥中矿相转型为铝酸钠、三水铝石、钙钛矿、碳酸钙、硅酸二钙、水钙铝榴石和钙黄长石。烧结熟料碱溶实现铝的高效溶出和钛在提铝渣中的有效富集。最佳烧结温度为1150 °C, 保温时间60 min, 摩尔比 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)=1.0$ ,  $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.0$ 。当溶出实验条件苛性碱浓度 $N_k=40$  g/L、温度为80 °C、时间为15 min时, 氧化铝溶出率达到90%以上, 钛的溶出率低于3%。

3) 提铝渣中TiO<sub>2</sub>含量为9.53%, 钛主要以独立矿相钙钛矿形式存在, 分布率为83.33%, 其次以类质同象或固溶体形式分散于含钙钠的铝硅酸盐非晶相中。钙化转型过程钙钛矿结晶速度慢, 导致提铝渣中钙钛矿结晶粒度偏细, 当细度为-0.038 mm的提铝渣磨矿占90%时, 钙钛矿的单体解离度仅为38.30%, 单体解离不充分是制约提铝渣中钛浮选分离的主要因素, 湿法浸出更有利于钛的进一步回收。

### REFERENCES

- [1] 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, 39(3): 21-27.  
LIAO Shi-zhen, YANG Jin-lin, MA Shao-jian. Review on comprehensive utilization of red mud[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(3): 21-27.

- [2] BONOMI C, CARDENIA C, YIN T W, et al. Review of technologies in the recovery of iron, aluminium, titanium and rare earth elements from bauxite residue (red mud)[C]// Proceedings of the 3rd International Symposium on Enhanced Land fill Mining, Lisboa, Portugal: 3rd International Symposium on Enhanced Landfill Mining, 2016: 259-271.
- [3] 包惠明, 傅涛. 赤泥的综合回收利用现状[J]. 矿产综合利用, 2018(5): 6-12.  
BAO Hui-ming, FU Tao. Analysis of comprehensive utilization of red mud[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(5): 6-12.
- [4] LIU W C, YANG J K, XIAO B. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(3): 220-231.
- [5] 常军, 邵延梅, 李硕, 等. 赤泥中有价金属元素综合回收研究现状及进展[J]. 矿冶, 2017, 26(3): 59-63, 77.  
CHANG Jun, SHAO Yan-mei, LI Shuo, et al. Current situation of comprehensive recovery and utilization of valuable elements in red mud[J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(3): 59-63, 77.
- [6] 王璐, 郝彦忠, 郝增发. 赤泥中有价金属提取与综合利用进展[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 1697-1710.  
WANG Lu, HAO Yan-zhong, HAO Zeng-fa. Progress in valuable metal element recovery and utilization of red mud—A review[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(8): 1697-1710.
- [7] PIETRANTONIO M, PUCCIARMATI S, TORELLI G N, et al. Towards an integrated approach for red mud valorisation: a focus on titanium[J]. International journal of Environmental Science and Technology, 2021, 18(2): 455-462.
- [8] 李博琦, 谢贤, 纪翠琴, 等. 赤泥提钛技术研究现状与展望[J]. 矿冶, 2020, 29(6): 87-93.  
LI Bo-qi, XIE Xian, JI Cui-cui, et al. Research status and prospect of titanium extraction from red mud[J]. Mining and Metallurgy, 2020, 29(6): 87-93.
- [9] 朱晓波, 李望, 管学茂, 等. 赤泥中有价金属提取的研究现状及建议[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(6): 28-32.  
ZHU Xiao-bo, LI Wang, GUAN Xue-mao, et al. The latest development and suggestions on extraction of valuable metals from red mud[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2015, 43(6): 28-32.
- [10] 韩东战, 尹中林. 赤泥提钛的研究现状[J]. 矿产综合利用, 2017(3): 33-37.  
HAN Dong-zhan, YIN Zhong-lin. Current research situation of recovering titanium from red mud[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(3): 33-37.
- [11] 雷清源, 周康根, 何德文, 等. 赤泥中钪和钛的回收研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(3): 15-20.  
LEI Qing-yuan, ZHOU Kang-gen, HE De-wen, et al. Research progress on the recovery of scandium and titanium from red mud[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(3): 15-20.
- [12] LOGINOVA I V, KYRCHIKOV A V. Complete processing of the high-iron content red mud[J]. Materials science forum, 2019, 946: 569-574.
- [13] 周秋生, 范旷生, 李小斌, 等. 采用烧结法处理高铁赤泥回收氧化铝[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(1): 92-97.  
ZHOU Qiu-sheng, FAN Kuang-sheng, LI Xiao-bin, et al. Alumina recovery from red mud with high iron by sintering process[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2008, 39(1): 92-97.
- [14] 解立群, 张延安, 吕国志, 等. 一水硬铝石拜耳法赤泥钙化转型渣碳化分解过程的实验研究[J]. 材料与冶金学报, 2017, 16(1): 68-72.  
XIE Li-qun, ZHANG Ting-an, LÜ Guo-zhi, et al. Experimental study on carbonization process of diaspore Bayer calcified red mud[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2017, 16(1): 68-72.
- [15] 高建阳, 张馨方. 马矿赤泥综合利用Fe、Ti元素技术研究[J]. 山东冶金, 2017(4): 46-49.  
GAO Jian-yang, ZHANG Xin-fang. Study on extraction of Fe and Ti element from red mud of Ma mine[J]. Shandong Metallurgy, 2017(4): 46-49.
- [16] 李铁韬, 李军旗, 肖伟, 等. 赤泥酸浸回收钛的实验研究[J]. 云南化工, 2009, 36(6): 18-20.  
LI Yi-tao, LI Jun-qi, XIAO Wei, et al. Experimental investigation on leaching titanium from red mud with acid[J]. Yunnan Chemical Technology, 2009, 36(6): 18-20.
- [17] KASLIWAL P, SAI P S T. Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study[J]. Hydrometallurgy, 1999, 53(1): 73-87.
- [18] LI S W, PAN J, ZHU D P, et al. A new route for separation and recovery of Fe, Al and Ti from red mud[J]. Resources Conservation and Recycling, 2020, 168: 105314.
- [19] 高建阳, 杜善国. 高铁赤泥提取TiO<sub>2</sub>试验研究[J]. 有色冶金节能, 2017, 33(4): 20-23.  
GAO Jian-yang, DU Shan-guo. Experimental study on extracting TiO<sub>2</sub> from red mud with high iron[J]. Energy Saving of Non-ferrous Metallurgy, 2017, 33(4): 20-23.
- [20] 李望, 朱晓波, 管学茂. 赤泥化学选矿制备富钛渣的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(4): 25-27, 72.

- LI Wang, ZHU Xiao-bo, GUAN Xue-mao. Study on the preparation of Ti-enriched slag by chemical beneficiation of red mud[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2016, 44(4): 25–27, 72.
- [21] 王红伟, 马科友, 秦凤婷, 等. 烧结法赤泥中有价金属分离试验研究[J]. *湿法冶金*, 2014, 33(3): 192–195.
- WANG Hong-wei, MA Ke-you, QIN Feng-ting, et al. Separation of valuable metals from red mud of sintering method[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2014, 33(3): 192–195.
- [22] 朱晓波, 巩文辉, 李望. 赤泥活化焙烧-联合浸出制备富钛料及组分溶解行为[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(8): 2227–2237.
- ZHU Xiao-bo, GONG Wen-hui, LI Wang. Preparation of titanium-rich materials and dissolution behavior of components from red mud by active roasting and combined leaching[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(8): 2227–2237.
- [23] LIU Y, LIN C X, WU Y G. Characterization of red mud derived from a combined Bayer process and bauxite calcination method[J]. *Journal of hazardous materials*, 2007, 146(1/2): 255–261.
- [24] 柳晓, 高鹏, 韩跃新, 等. 山东某高铁赤泥工艺矿物学研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2019, 40(11): 1611–1616.
- LIU Xiao, GAO Peng, HAN Yue-xin, et al. Study on process mineralogy of a high-iron red mud from Shandong Province[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2019, 40(11): 1611–1616.
- [25] 李小斌, 席亚伟, 王一霖, 等. 拜耳法溶出条件下含硫脱硅产物的形成和转化[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(8): 1906–1914.
- LI Xiao-bin, XI Ya-wei, WANG Yi-lin, et al. Formation and transformation mechanism of sulfur-containing digestion products under simulated Bayer digestion conditions[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(8): 1906–1914.
- [26] 陈红武, 周宗科. 烧结法熟料溶出条件对二次反应影响分析[J]. *轻金属*, 2001(8): 14–16.
- CHEN Hong-wu, ZHOU Zong-ke. Analysis of the effect of sinter leaching conditions on the secondary reaction in sintering process[J]. *Light Metals*, 2001(8): 14–16.
- [27] 程来星. 烧结法熟料溶出工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2013(1): 24–26.
- CHENG Lai-xing. Study on sintering clinker digestion process[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2013(1): 24–26.
- [28] 张士秋, 王维清, 郑禹, 等. 改性含钛高炉渣中钙钛矿浮选分离工艺研究[J]. *钢铁钒钛*, 2017, 38(3): 71–77.
- ZHANG Shi-qiu, WANG Wei-qing, ZHENG Yu, et al. Study on the flotation separation of modified Ti-bearing blast furnace slag[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2017, 38(3): 71–77.
- [29] 马俊伟, 隋智通, 陈炳辰, 等. 钛渣中钙钛矿的浮选分离及其机理[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(1): 171–177.
- MA Jun-wei, SUI Zhi-tong, CHEN Bing-chen, et al. Flotation behavior and mechanism on perovskite in Ti-bearing blast furnace slag[J]. *The Chinese Journal of nonferrous metals*, 2002, 12(1): 171–177.
- [30] ZHENG Y, CUI Y T, WANG W Q. Activation mechanism of lead ions in perovskite flotation with octyl hydroxamic acid collector[J]. *Minerals*, 2018, 8(8): 341–345.
- [31] WANG W Q, ZHU Y G, ZHANG S Q, et al. Flotation behaviors of perovskite, titanite, and magnesium aluminate spinel using octyl hydroxamic acid as the collector[J]. *Minerals*, 2017, 7(8): 134–140.
- [32] ALKAN G, SCHIER C, GRONEN L, et al. A mineralogical assessment on residues after acidic leaching of bauxite residue (red mud) for titanium recovery[J]. *Metals—Open Access Metallurgy Journal*, 2017, 7(11): 458–462.
- [33] 王克勤, 宋嘉伟, 高燕, 等. 氧化铝赤泥盐酸浸出稀土元素研究[J]. *稀有金属*, 2012, 36(4): 676–680.
- WANG Ke-qin, SONG Jia-wei, GAO Yan, et al. Leaching rare earth elements from alumina red mud hydrochloric acid[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2012, 36(4): 676–680.
- [34] ZHU X B, NIU Z P, LI W, et al. A novel process for recovery of aluminum, iron, vanadium, scandium, titanium and silicon from red mud[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): 103528.
- [35] AGRAWAL S, DHAWAN N. Evaluation of microwave acid baking on Indian red mud sample[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 160(4): 106686.

## Mineral phase transformation of titanium during red mud modifying and alkaline leaching for aluminum

WANG Ling<sup>1</sup>, ZHOU Chen-chen<sup>1</sup>, FAN Yan-qing<sup>2</sup>, MA Bao-zhong<sup>1</sup>, WANG Cheng-yan<sup>1</sup>, FU Xin<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering,  
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;  
2. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100160, China)

**Abstract:** In view of the poor leaching selectivity, low leaching efficiency and high energy consumption of the current titanium recovery progress from red mud resources, this paper conducted an in-depth investigation on the occurrence of titanium in Bayer-sintered red mud and its phase transformation during calcified modifying and selective alkaline leaching process. The results show that the red mud contains 5.40% TiO<sub>2</sub>, of which 80.65% disperses in hydrogrossular as the form of isomorphism, and 15.25% disperses in zeolites dominated by calcarenite. The titanium in the red mud transforms from the dispersed state to perovskite, an independent mineral phase, after calcification modifying. Then, the leaching efficiency of aluminum above 90% is achieved during alkali leaching, whereas the titanium is enriched in the leaching residue. The crystallization rate of perovskite is slow during the modifying process. The distribution of the perovskite with size >0.02 mm is only 52.63% with the holding time of 60 min and slowly cooled rate of 2 °C/min. Correspondingly, the liberated degree of perovskite is only 38.30% when the leaching residue is ground with fineness of 90% less than 0.038 mm. That limited the application of flotation separation progress. Based on the results, acid leaching is a more potential method for titanium effective recovery in the leaching residue.

**Key words:** red mud; aluminum leaching residue; titanium; occurrence state; hydrogrossular; isomorphism; perovskite

**Foundation item:** Project(2018YFC1901903) supported by the National Key Research and Development Program of China

**Received date:** 2021-08-05; **Accepted date:** 2021-10-12

**Corresponding author:** MA Bao-zhong; Tel: +86-10-62333170; E-mail: bzhma\_ustb@yeah.net

(编辑 龙怀中)