

拜耳法赤泥的处理和利用^①

刘子高 杨昌适 程宗浩

(贵阳铝镁设计研究院, 贵阳 550001)

艾孟井

(北京有色冶金设计研究总院, 北京 100038)

摘 要 解决了与赤泥有关的环境相容性问题。拜耳法赤泥与适量的石灰混合, 经石灰消化、水处理、煅烧处理和碱液溶出, 可从赤泥回收 70% 以上的 Al_2O_3 和 90% 以上的 Na_2O , 并使不溶残渣中 Na_2O 含量降到 1% 以下。分离的铝酸钠溶液被送往拜耳法溶出料浆稀释过程, 分离的残渣被进一步在 750~950 °C 煅烧, 制得活性 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 为主的胶凝材料, 可用作水泥的活性混合成分。

关键词 赤泥 水热处理 煅烧处理

生产 1 t 氧化铝通常排弃 1 t 多的赤泥, 但是不管是拜耳法工厂, 抑或是烧结法、联合法工厂, 目前都尚未有效地处理和利用赤泥, 人们日益关注赤泥堆放给环境带来的危害。赤泥在陆地存放时, 主要是其附着的碱液渗漏造成了污染, 其次是其尘埃的飞扬降低了大气质量; 赤泥在水下堆存时, 尚需进一步弄清堆场附近生态平衡是否受到影响。

迄今已探明的我国铝土矿, 约 80% 为中等品位即铝硅比 5~7、含铁低的一水硬铝石型铝土矿。我们立足本国资源, 成功地开发了单流法管道溶出技术, 为经济、有效地处理拜耳法赤泥, 使我国氧化铝工业获得更大的经济效益、社会效益, 应进一步开发低温煅烧工艺。

本文在黔中铝土矿及其拜耳法赤泥加工试验的基础上, 讨论了在回收赤泥中的氧化铝和氧化钠后进一步将其加工成水泥的工艺, 及建立拜耳-低温煅烧法工艺处理我国铝土矿的可能性。

1 原料

拜耳法赤泥: 取自贵州铝厂拜耳法赤泥末次洗涤后排送堆场的设备上, 再洗涤、烘干, 置于干燥器内。

生石灰: 化学纯试剂氧化钙, $\text{CaO}_{\text{总}}$ 不小于 96%, 研磨至 -180 目, 在 1000 °C 煅烧 1 h, 冷却后放入密闭瓶中, 再置于干燥器内。

氟化钙: 化学纯试剂氟化钙, CaF_2 不小于 98%

纯碱溶液: 分析纯试剂碳酸钠, 加入蒸馏水配制而成。

2 原理

2.1 拜耳法赤泥的成份

赤泥主要是铝土矿在拜耳法溶出过程或烧结法熟料在溶出过程中形成的残渣, 特性受所处理的铝土矿及其工艺条件的影响。拜耳法溶出过程中生成含水铝硅酸钠 $[3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, 式中 X 可能是 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- 或 AlO_2^- , 当 X 为 CO_3^{2-} 时为钙霞石], 造成碱和氧化铝的损失; CaO 可将含水铝硅酸钠中的 Na_2O 置换出来, 生成钙霞石型铝硅酸盐 $[(\text{Ca}, \text{Na})_4(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 。当有石灰存在时, 拜耳法溶出过程中首先生成含硅量不等的水化石榴石型含水铝硅酸钙 $[3\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2) \cdot \text{X}(\text{SiO}_2, \text{TiO}_2)(6-2\text{X})\text{H}_2\text{O}]$, 并且过量石灰的存在可

① 收稿日期: 1995-09-06; 修回日期: 1996-01-03 刘子高, 男, 57 岁, 高级工程师

以使所生成的钙霞石减少到完全消失的程度。此外, 钛矿物与石灰在拜耳法溶出过程中形成水钙钛矿[CaO·TiO₂·H₂O]等。

黔中铝土矿在拜耳法溶出过程中形成的赤泥的化学成分范围, 一般是 SiO₂ 8% ~ 22%, Fe₂O₃ 4% ~ 5%, Al₂O₃ 15% ~ 30%, TiO₂ 5% ~ 12%, CaO 15% ~ 28%, Na₂O 4% ~ 10%, LOI 10% ~ 15%。由于 Fe₂O₃ 在拜耳法赤泥中的含量小于 10%, 所以有利于在回收赤泥中的 Na₂O 后进一步将其加工成水泥。

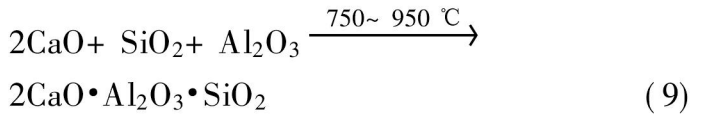
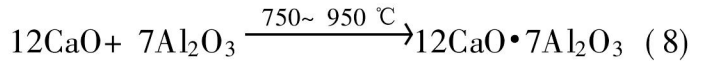
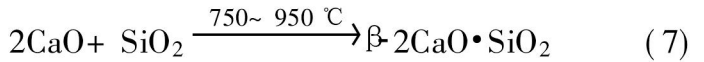
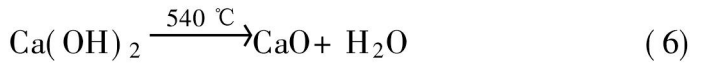
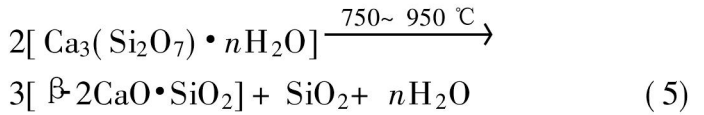
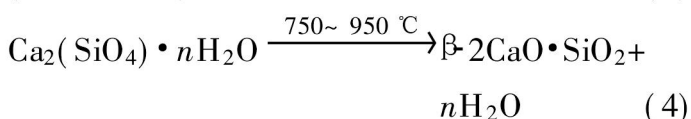
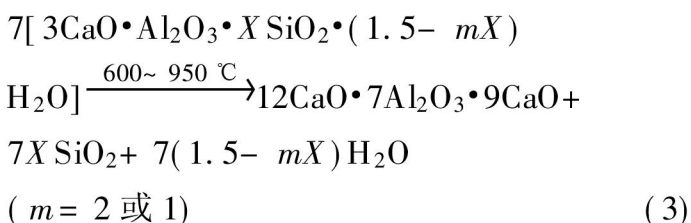
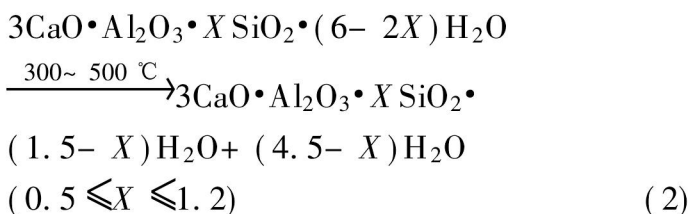
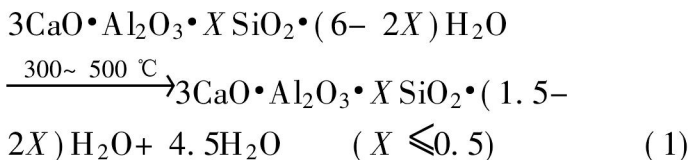
2.2 化学原理

2.2.1 赤泥的水热活化处理

按照 (CaO/SiO₂) = 2.0, (CaO/Al₂O₃) = 1.71 和 (CaO/TiO₂) = 1.0 将计算量的石灰加入赤泥, 混匀, 并加入适量的水使 CaO 消化, 再在常压、100 °C 蒸汽中进行混合料的水热活化处理, 注意防止 CO₂ 污染, 使钙霞石转为水化石榴石[3CaO·Al₂O₃·X SiO₂(6-2X)H₂O], 其 Na₂O 游离出来, 同时合成了高聚合度的硅酸钙(如 Ca₂(SiO₄)·nH₂O 或 Ca₃(Si₂O₇)·nH₂O)等^[1, 2]:

2.2.2 蒸养料的煅烧活化处理

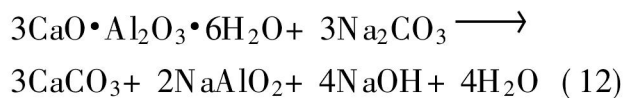
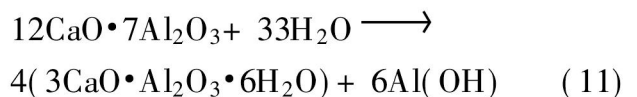
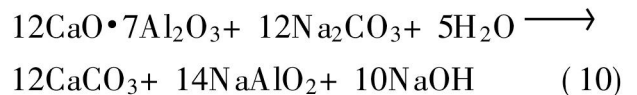
水热处理后的物料(即蒸养料), 无须加入稳定剂, 在 750~950 °C 煅烧下生成 12CaO·7Al₂O₃ 和 2CaO·SiO₂ 等矿物^[2, 3]。



煅烧料中合成的 12CaO·7Al₂O₃ 和 β-2CaO₃·SiO₂ 等矿物是有用的, 而 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 等矿物是没有用的, 因其不被碱分解而造成氧化铝损失。

2.2.3 煅烧料的溶出

将煅烧料磨细后, 以稀 Na₂CO₃ 溶液溶出, 则煅烧料中 Al₂O₃ 和 Na₂O 约 70% 以上得到回收。



3 实验结果和讨论

3.1 赤泥的性质

贵州铝厂氧化铝生产中所用黔中沉积铝土矿的矿物成分, 以一水硬铝石为主, 约 60% ~ 75%, 其次为粘土矿物, 高岭石约 10% ~ 30%, 其余为少量碎屑矿物一水软铝石等。一水硬铝石在矿石中呈显微晶质结构, 它形粒状, 粒度微细。在湿磨中加过量石灰, 采用单流拜耳法溶出。所用铝土矿的化学成分是:

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	LOI
7.61	2.57	69.74	3.62	1.15	0.05	-	4.20

所取拜耳法溶出后的赤泥试样, 其 X 射线衍射分析见图 1(a), 主要矿物是水化石榴石、钙霞石、钙钛矿、一水硬铝石及方解石等。赤泥试样的主要化学成分是:

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	LOI
14.56	4.81	28.76	5.20	22.56	6.60	-	15.05

3.2 赤泥的处理过程

3.2.1 水热处理

拜耳法赤泥和石灰等在混合均匀、加适量水使CaO消化及制成 $d\ 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 团块后,放入密闭箱中,在常压、100℃下进行蒸汽养护,完成后取出烘干。经水热处理后,钙霞石逐渐消失,物料中Na₂O回收1/3以上。

3.2.2 低温煅烧处理

水热处理后的混合料团块(即蒸养料),直接在750~950℃下煅烧,得到低温煅烧料。低温煅烧料的X射线衍射分析见图1(b),其主要矿物有:2CaO·SiO₂, 12CaO·7Al₂O₃, CaO·TiO₂和2CaO·Al₂O₃·SiO₂等,主要化学成分是:

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	LOI
18.0	4.22	24.86	-	45.60	3.48	-	-

同普通烧结法比较,该煅烧处理过程降低温度300~400℃,使能耗减少10%左右^[4, 5]。

3.2.3 低温煅烧料的溶出

将低温煅烧料磨细至0.124 mm,在3%~6% Na₂CO₃溶液、液固比5、60℃和15 min的条件下进行搅拌溶出,煅烧料中的Al₂O₃和Na₂O 70%以上进入溶液。分离的铝酸钠溶液,用于拜耳法溶出后料浆的稀释。由于拜耳法赤泥的脱硅能力高,因此在不用高温脱硅的条件下,使拜耳法溶出液和低温煅烧料的溶出液合并脱硅,可以达到制取高纯氢氧化铝所需要的溶液脱硅深度^[5]。分离的残渣,即贝利特渣,主要化学成分是:

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	LOI
11.83	4.28	7.37	-	47.47	0.98	-	-

3.3 赤泥处理工艺的应用

3.3.1 活性贝利特胶凝材料的制取

经过水热处理、煅烧处理和煅烧料溶出处理后得到的贝利特渣,在烘干后即可用作普通硅酸盐水泥的混合材料;但是将其在750~950℃再煅烧一次,即成为质量更好的胶凝材料;此时,加入适量粉煤灰或氢氧化铝或氟化钙等,可降低其游离氧化钙的含量。因此,制

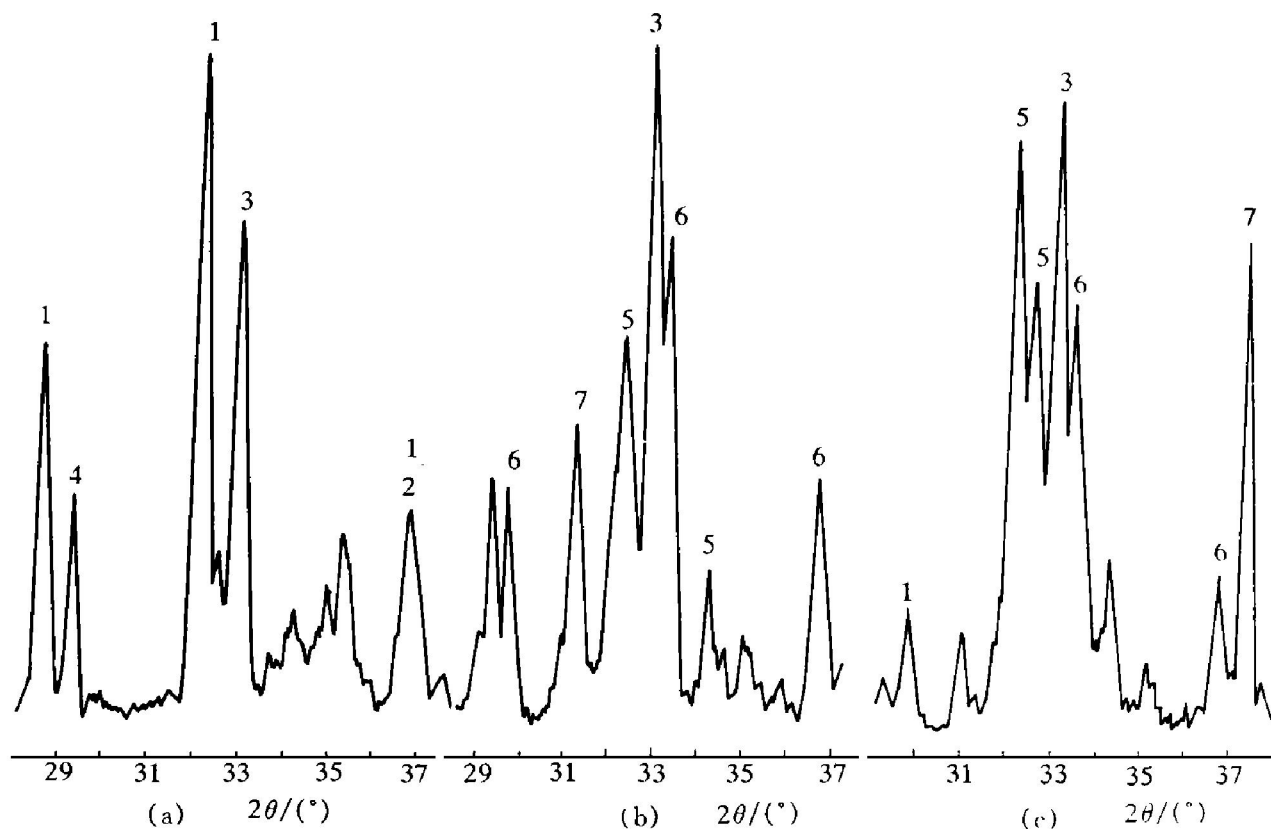


图1 拜耳法赤泥、中间产物和水泥成品的X射线衍射分析

(a) 一拜耳法赤泥; (b) 一低温煅烧料; (c) 一活性贝利特胶凝材料

1—水化石榴石; 2—钙霞石; 3—钙钛矿; 4—方解石; 5— β -2CaO·SiO₂; 6—12CaO·7Al₂O₃; 7—2CaO·Al₂O₃·SiO₂

取以活性 $\beta\text{-Ca}_2\text{S}$ (即 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) 和 $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CX}$ (CX 为 CaF_2 或 CaSO_4) 等为主要成分的胶凝材料是不难的。

制取的贝利特胶凝材料的 X 射线衍射分析结果见图 1(c)，其主要化学成分如表 1。

3.3.2 活性 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 胶凝材料作水泥的活性混合成分

活性贝利特胶凝材料可提高普通硅酸盐水泥的早期强度，及改善抗渗，抗冻等性能。当其掺入量为 15%~25% 时，普通硅酸盐水泥胶砂强度可提高 5~10MPa。其放射性检测表明，

添加由赤泥制取的活性贝利特胶凝材料的混合水泥的比放射活度，完全能符合国家建筑材料的放射性防护标准的规定。

3.3.3 拜耳-低温煅烧法工艺的开发

采用拜耳法处理铝土矿和采用低温煅烧法处理拜耳法赤泥，便构成拜耳-低温煅烧法工艺。工艺流程如图 2 所示。该工艺将能经济地

表 1 贝利特胶凝材料的化学成分 %

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO
15.79	4.55	9.60	—	58.34
MgO	Na_2O	f CaO	LOI	
0.67	1.12	—	0.55	

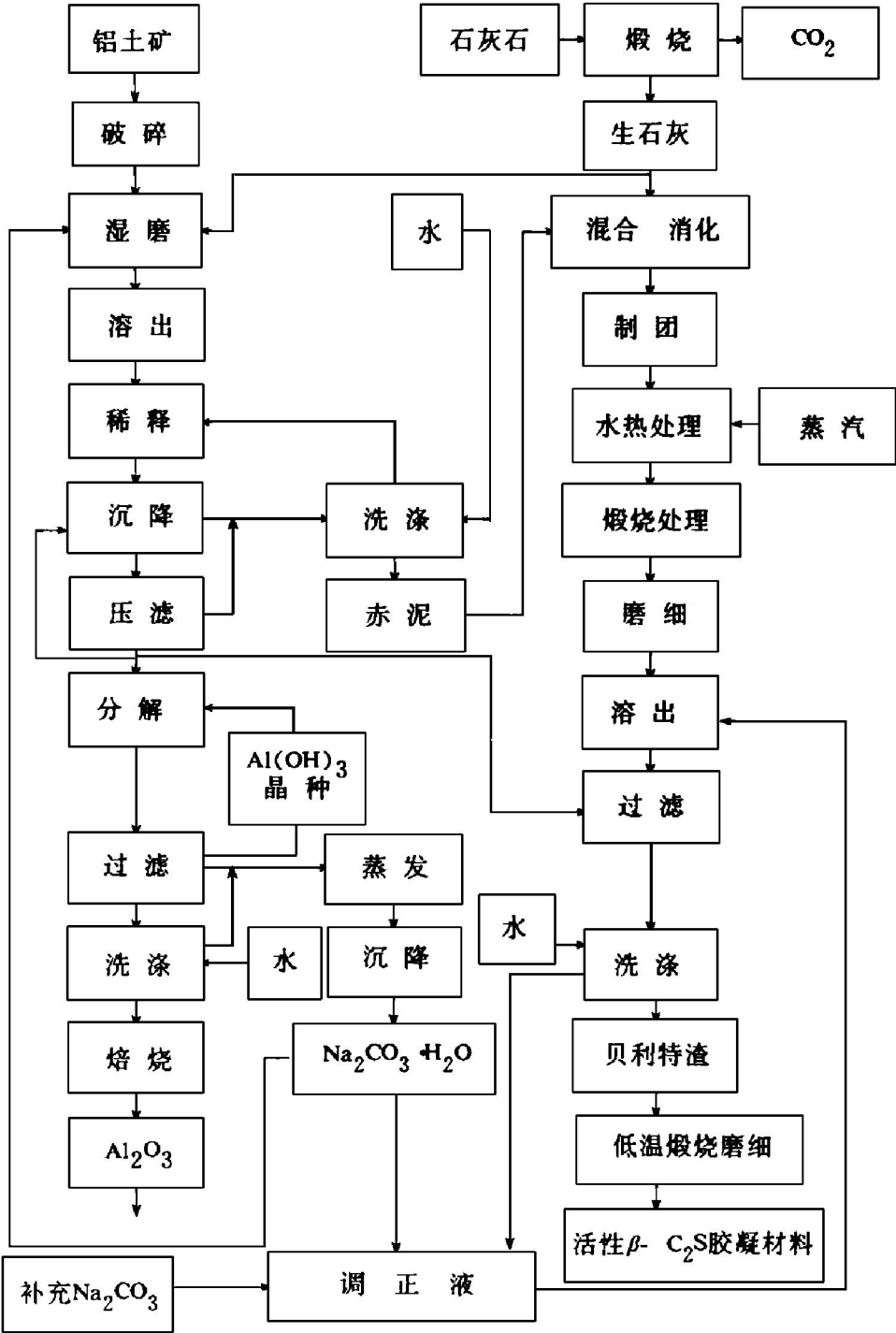


图 2 拜耳-低温煅烧法的基本工艺流程

处理我国大多数铝硅比 5 以上和氧化铁含量 5% 以下的一水硬铝石型铝土矿, 生产氧化铝和水泥, 实现废渣的“零排放”。该工艺将氧化铝工业的经济效益和社会效益结合起来, 为我国氧化铝工业的发展展现了光明的前景!

4 结论

(1) 拜耳赤泥和石灰等的混合料, 经石灰消化-水热处理-煅烧处理等过程, 在低温下合成了 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 和 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 等矿物, 同普通烧结法比较, 降低温度 300~ 400 °C, 能耗减少 10% 左右;

(2) 用 Na_2CO_3 溶液溶出磨细的煅烧料, 其 Al_2O_3 和 Na_2O 溶出率不低于 70%。由于水热处理过程中已经排出约 30% 的 Na_2O (不等于 CaO 从钙霞石置换出的 Na_2O), 因此赤泥中 90% 以上的 Na_2O 的化学损失可以回收;

(3) 由于低温制取的 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 比普通

高温制取 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的水化活性高 10 倍左右, 因此制得的活性贝利特胶凝材料可用作水泥的活性混合材料;

(4) 拜耳-低温煅烧法与混联法比较, 氧化铝成本低 5% 以上;

(5) 拜耳-低温煅烧法工艺, 用来处理我国大多数铝硅比 5~ 7 以上、氧化铁含量 5% 以下的一水硬铝石型铝土矿, 氧铝总回收率不低于 91%, 碱耗大大低于混联法, 使全部赤泥变成了有价值产品。

参考文献

- 1 Лавренчук В Н, Еремеев А Ф, Ермаков З В. Цветные Металлы, 1980, (1): 69– 72.
- 2 杨南茹, 钟白茜. 硅酸盐学报, 1982, 10(2): 161– 166.
- 3 Сизяков В М, Корнеев В И, Андреев В В. Цветные Металлы, 1984, (12): 43– 46.
- 4 王善拔. 水泥, 1987, (12): 33– 36.
- 5 Малец Н С, Новое В, Дроздов С ВЕ Глинзема Д О. Схемам Бэйер-Сейкание, Москва: Металлургия, 1989.

TREATMENT AND UTILIZATION OF RED MUD DERIVED FROM BAYER PROCESS

Liu Zigao, Yang Changshi, Cheng Zonghao, Ai Mengjing[†]

Guiyang Aluminium Magnesium Design and Research Institute, Guiyang 550001

[†] *Beijing Nonferrous Metals Design and Research Institute, Beijing 100038*

ABSTRACT The environmental pollution problem related to red mud derived from Bayer process has been resolved. By mixing red mud with lime calculated and subsequent process including lime slaking with an amount of water, and the mixtures being hydrothermal treated and calcination treated and lixiviated with soda liquor as well, 70% of total Al_2O_3 and 90% of total Na_2O were recovered from red mud, and Na_2O content in residue was decreased to 1%. Sodium aluminate solution separated was sent to dilution process of Bayer digested liquor and residue separated was subjected to calcine at 750 ~ 950 °C and then active belit cement material mainly composed of $\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$ was gotten.

Key words red mud hydrothermal treatment calcination treatment

(编辑 黄劲松)