

钙化-碳化法回收赤泥中钠、铝试验研究

李俊福,朱杨昆,石志强,段昌祥

(云南文山铝业有限公司,云南 文山 663000)

摘要:赤泥存放量逐年增加带来的环境问题严重制约了我国氧化铝行业发展,因此加强对赤泥的综合利用十分重要。针对云南某铝厂的赤泥,研究了采用钙化-碳化法从中回收钠和铝,并通过 XRD 和 SEM-EDS 等手段对钙化-碳化赤泥进行了表征。结果表明:钙化过程的最佳条件为反应温度 65 °C、反应时间 36 h、钙钠物质的量比 4/1、液固质量比 4/1,在该条件下,氧化钠回收率达最高,为 59.94%;碳化的最佳条件为反应时间 3 h、反应温度 110 °C、液固质量比 5/1、二氧化碳压强 1.1 MPa,该条件下氧化铝回收率为 16.15%;赤泥中的水合铝硅酸钠在钙化过程中转换成了水化石榴石,释放出钠;水化石榴石在碳化过程中分解成 CaCO_3 、 CaSiO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。该法为赤泥的综合回收利用提供了一种新思路。

关键词:钙化-碳化法;赤泥;钠;铝;回收;二氧化碳

中图分类号:TF803.2;TF821 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)06-0652-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.009

我国是全球最大的铝生产国,2023 年电解铝产量为 4 159.4 万 t^[1],铝工业在我国国民经济中占有重要地位。目前,我国氧化铝的生产主要以拜耳法为主,每生产 1 t 氧化铝会产生 0.8~1.8 t 赤泥^[2-3],主要以堆存方式处置,堆存量已超过 11 亿 t^[4]。大量堆存的赤泥中的高含量碱渗入地表会造成土壤和水体污染,若粉化起尘还易造成大气污染,对环境产生负面影响^[5-6]。赤泥中含有多种有价金属成分,主要包括 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 和 Na_2O 等,是一种重要的二次资源,如能有效开发,不但可以缓解环境压力,还能促进资源循环利用,具有重要意义

目前,赤泥的利用主要包括 4 个方面^[7-8]:制备建筑材料、制备新型功能材料、用作吸附材料,以及回收赤泥中有价金属元素。《危险废物鉴别标准》(GB 5085—2007)^[9]中将赤泥定义为一般固体废弃物,其中碱含量远远高于《有色金属工业固体废物污染控制标准》(GB 5085—1985)^[10]中的排放标准,而碱含量过高是限制赤泥大规模利用的主要原因。因此,先对赤泥进行碱回收,再加以利用,是提高赤泥利用率的有效途径。

赤泥中的碱主要以可溶性碱和结合碱形式存

在,通过钙离子置换法可有效释放其中的结合碱。即以石灰作赤泥脱碱剂,用 Ca^{2+} 置换赤泥中的结合 Na^+ ,能降低赤泥中碱含量,使钙含量明显提升。由于二氧化碳能分解赤泥中钙化生成的水化石榴石得到氢氧化铝^[11-12],而钙又可作为载体固化二氧化碳的载体^[13],因此,用赤泥固化二氧化碳回收其中的铝能达到以废治废的目的。

为了提高赤泥的综合利用率,试验针对云南某氧化铝厂的赤泥,研究了采用钙化-碳化法对其进行脱碱处理并回收铝,探讨了钙化过程中反应时间、反应温度、钙用量对氧化钠回收的影响,以及碳化过程中压强、反应时间、反应温度对氧化铝回收的影响,并对处理后赤泥进行了表征,以期为赤泥的综合利用提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料

赤泥:来自云南某氧化铝厂,其主要成分见表 1,XRD、SEM 及 EDS 表征结果如图 1、2 所示。赤泥中含有大量铁、铝、钠等元素,主要物相为赤铁矿、水合铝硅酸钠等。

收稿日期:2024-07-05

第一作者简介:李俊福(1983—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向氧化铝工艺技术。

通信作者简介:朱杨昆(1987—),男,本科,高级工程师,主要研究方向赤泥资源化综合利用。E-mail:452622437@qq.com。

表 1 赤泥的主要化学成分 %

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O
19.66	14.81	23.86	4.76	17.73	6.20

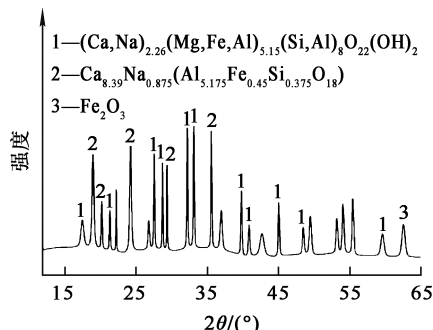


图 1 赤泥的 XRD 图谱

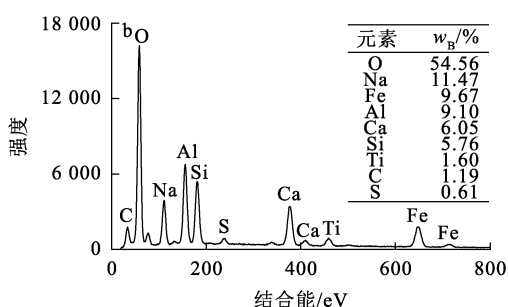
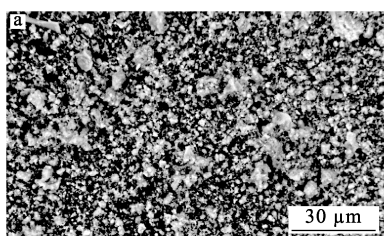
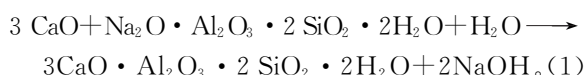


图 2 赤泥的 SEM 照片 (a) 和 EDS 能谱 (b)

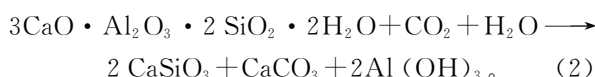
1.2 试验原理与方法

1.2.1 试验原理

赤泥中的钠常以水合铝硅酸钠形式存在,常规水洗难以脱离赤泥中的钠。采用钙化-碳化法处理赤泥,是将钙源加入到赤泥中,将水合铝硅酸钠中的钠置换出来,生成水化石榴石,从而达到脱碱回收氢氧化钠的目的。钙化过程发生的主要反应见式(1)。



碳化过程是使 CO₂ 与钙化赤泥中的水化石榴石反应,将水化石榴石分解为 CaCO₃、CaSiO₃ 和 Al(OH)₃ 或 AlO₂⁻, 以实现赤泥中铝硅分离,剩余碳化渣可用于水泥、建筑材料生产。碳化过程发生的主要反应见式(2)。



同时,碳化过程还可以通过吸附 CO₂ 来减少 CO₂ 排放量,实现工业废渣的多方面回收利用。

1.2.2 钙化试验

取一定量赤泥、氧化钙和水,混合后加入到密闭容器中,升温,搅拌反应一定时间;待反应完成后过滤,采用火焰原子吸收光谱法测定滤液中的钠离子含量,计算氧化钠回收率 η₁。计算公式如下:

$$\eta_1 = \frac{62\rho_1 V \times 10^{-3}}{46mw_1} \times 100\%$$

式中:ρ₁—溶液中钠离子质量浓度,μg/mL;V—溶液体积,mL;m—赤泥质量,g;w₁—赤泥中氧化钠质量分数,%。

1.2.3 碳化试验

取一定量钙化渣置于高压反应釜中,按照一定液固质量比加入水,密封,充入一定压强的 CO₂ 气体,加热反应;待反应完成后,采用滴定法^[14]测定反应釜中赤泥中铝含量,计算氧化铝回收率 η₂。计算公式如下:

$$\eta_2 = \frac{102\rho_2 V \times 10^{-3}}{54mw_2} \times 100\%$$

式中:ρ₂—溶液中铝离子质量浓度,μg/mL;V—溶液体积,mL;m—赤泥质量,g;w₂—赤泥中氧化铝质量分数,%。

2 试验结果与讨论

2.1 赤泥的钙化

2.1.1 钙化时间对赤泥钙化脱碱的影响

在加钙量与赤泥中钠的物质的量比(钙钠物质的量比)4/1、液固质量比 4/1、钙化温度 25 °C 条件下,钙化时间对赤泥钙化脱碱的影响试验结果如图 3 所示。

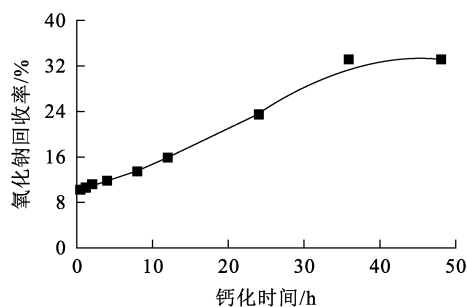


图 3 钙化时间对赤泥钙化脱碱的影响

由图 3 看出:随钙化时间延长,氧化钠回收率逐渐升高,这是因为赤泥中含有一定量可溶性碱,在反应初始阶段可直接溶出;钙化时间延长至 36 h 时,氧化钠回收率达最大,为 33.79%;继续延长钙化时间,氧化钠回收率变化不大,趋于稳定。因此,确定最佳钙化时间为 36 h。

2.1.2 钙化温度对赤泥钙化脱碱的影响

温度升高有利于基态分子越过反应活化能的能垒,加速反应进行,因此考察温度的影响十分必要。在钙钠物质的量比 1/1、液固质量比 4/1、钙化时间 12 h 条件下,钙化温度对赤泥钙化脱碱的影响试验结果如图 4 所示。

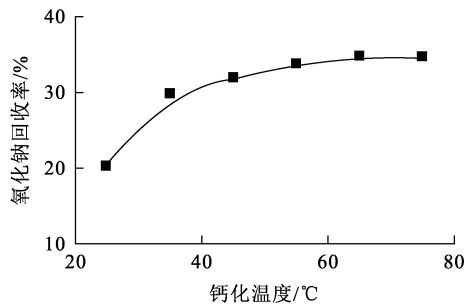


图 4 钙化温度对赤泥钙化脱碱的影响

由图 4 看出,钙化温度对赤泥的钙化脱碱影响较大:随钙化温度升高,氧化钠回收率逐渐升高;钙化温度升至 65 °C 时,氧化钠回收率达最大,为 34.57%;继续升高钙化温度,氧化钠回收率基本保持不变。因此,确定最佳钙化温度为 65 °C。

2.1.3 钙钠物质的量比对赤泥钙化脱碱的影响

钙化过程中加入石灰可将赤泥中的含硅化合物由水合铝硅酸钠逐渐转变为水合铝硅酸钙,改变赤泥中结合钠的状态。在钙化温度 25 °C、液固质量比 4/1、钙化时间 24 h 条件下,钙钠物质的量比对赤泥钙化脱碱的影响试验结果如图 5 所示。

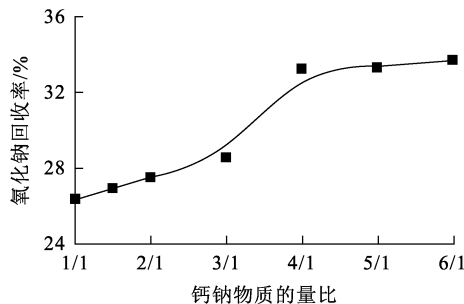


图 5 钙钠物质的量比对赤泥钙化脱碱的影响

由图 5 看出:随氧化钙用量增加,氧化钠回收率逐渐升高;钙钠物质的量比增至为 4/1 时,氧化钠回收率为 33.25%;继续增大氧化钙用量,氧化钠回收率变化较小。因此,确定最佳钙钠物质的量比为 4/1。

2.1.4 液固质量比对赤泥钙化脱碱的影响

在赤泥钙化反应中,氧化钙与水反应生成氢氧化钙,然后在水中解离,最后离子态的氢氧化钙与水合硅铝酸钠作用转化为水化石榴石;另一种是固体形态的氢氧化钙直接与水合铝硅酸钠颗粒碰撞,以固-固反应方式生成水化石榴石。在钙化温度 25 °C、钙化时间 24 h、钙钠物质的量比 1/1 条件下,液固质量比对赤泥钙化脱碱的影响试验结果如图 6 所示。由于液固质量比小于 2/1 时,在长时间的反应过程中,体系中会生成大量胶体,这些胶体的存在会导致固液难以分离,因此,试验选定液固质量比考察范围为 3/1~6/1。

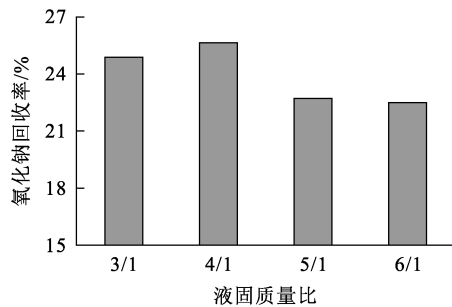


图 6 液固质量比对赤泥钙化脱碱的影响

由图 6 看出:随液固质量比增大,赤泥中氧化钠回收率先升高后降低;在液固质量比为 4/1 时,钠离子浸出效果最佳,回收率为 25.64%。因此,确定最佳液固质量比为 4/1。

综上,确定最佳钙化试验条件为:钙化温度 65 °C、钙钠物质的量比 4/1、液固质量比 4/1。在该条件下回收赤泥中的钠,氧化钠回收率为 59.94%。

2.2 钙化赤泥的碳化分解

2.2.1 碳化时间对钙化赤泥中氧化铝回收率的影响

在液固质量比 3/1、碳化温度 100 °C、CO₂ 压强 0.5 MPa 条件下,碳化时间对钙化赤泥中氧化铝回收率试验结果如图 7 所示。

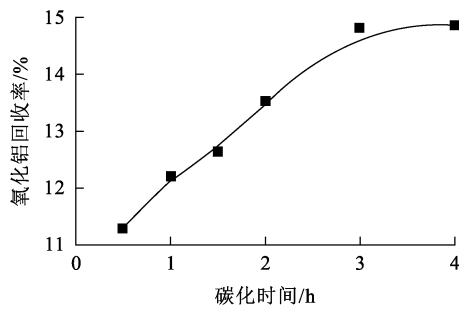


图 7 碳化时间对钙化赤泥中氧化铝回收率的影响

由图 7 看出:随碳化时间延长,钙化赤泥中的水化石榴石不断被 CO₂ 分解,氧化铝回收率逐渐升高,在碳化 3 h 时达到平衡。

2.2.2 液固质量比对钙化赤泥中氧化铝回收率的影响

在碳化时间 3 h、CO₂ 压强 0.5 MPa、碳化温度 100 °C 条件下,液固质量比对钙化赤泥中氧化铝回收率的影响试验结果如图 8 所示。

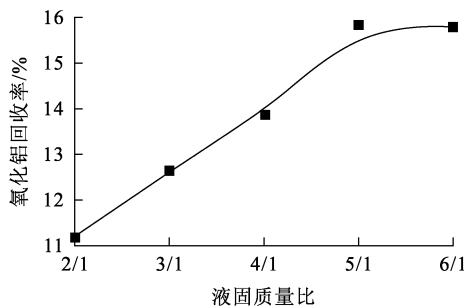


图 8 液固质量比对钙化赤泥中氧化铝回收率的影响

由图 8 看出:随液固质量比增大,氧化铝回收率逐渐升高,说明液固质量比对钙化赤泥的碳化分解有一定促进作用。其原因可能是随水用量增加,CO₂ 溶解量增加,CO₂ 与水化石榴石接触概率增大,从而加快化学反应速率。因此,确定最佳液固质量比为 5/1。

2.2.3 碳化温度对钙化赤泥中氧化铝回收率的影响

在液固质量比 5/1、碳化时间 3 h、CO₂ 压强 0.5 MPa 条件下,碳化温度对钙化赤泥中氧化铝回收率的影响试验结果如图 9 所示。

由图 9 看出:随碳化温度升高,钙化赤泥中氧化铝回收率先升高后降低,在 110 °C 时达最大,为 13.68%。造成该现象的原因可能是升高碳化温度能有效提高钙化赤泥的反应速率,提升氧化铝回收率;但

加快反应速率的同时,水蒸气在气相中的分压也相应增大,使 CO₂ 在水中溶解度降低,从而减小了 CO₂ 气体与钙化赤泥有效接触概率,导致氧化铝回收率下降。

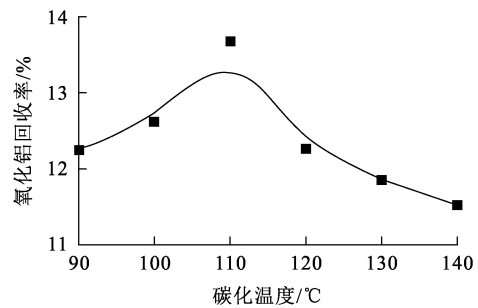


图 9 碳化温度对钙化赤泥中氧化铝回收率的影响

2.2.4 CO₂ 压强对钙化赤泥中氧化铝回收率的影响

通入 CO₂ 气体分解水化石榴石时,气相与液相中的 CO₂ 会保持一定平衡关系,气相中的 CO₂ 压强越大,液相中溶解的 CO₂ 越多,因此在一定程度上增大 CO₂ 压强能增加气液传质速率,加速碳化反应进程。在碳化温度 100 °C、碳化时间 2 h、液固质量比 5/1 条件下,CO₂ 压强对钙化赤泥中氧化铝回收率的影响试验结果如图 10 所示。可以看出:随反应中 CO₂ 压强增大,氧化铝回收率也随之升高,说明增大 CO₂ 压强在一定程度上能促进钙化渣的碳化分解;CO₂ 压强增至 1.1 MPa 时,反应已接近平衡;继续增大 CO₂ 压强,氧化铝回收率基本不变。因此,确定最佳 CO₂ 压强为 1.1 MPa。

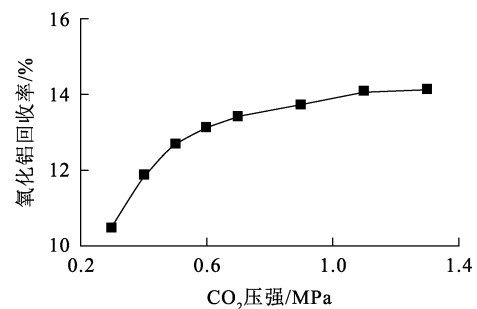


图 10 CO₂ 压强对钙化赤泥中氧化铝回收率的影响

综上,确定最佳碳化试验条件为:碳化时间 3 h、碳化温度 110 °C、液固质量比 5/1、CO₂ 压强 0.7 MPa。在该条件下回收钙化赤泥中的铝,氧化铝回收率为 16.15%。

2.3 钙化-碳化赤泥的表征

2.3.1 钙化赤泥的表征

为了研究赤泥的钙化过程,对钙化赤泥进行 XRD、SEM-EDS 表征,结果如图 11、12 和表 2 所示。由图 11 看出:钙化赤泥主要成分为水化石榴石,还有部分碳酸钙,说明在钙化过程中,赤泥中的水合铝硅酸钠逐渐转变为水化石榴石,释放出结合钠,使赤泥的碱度下降。由图 12 看出:钙化赤泥中的钠元素含量较原始赤泥大幅度降低,这与 XRD 表征结果一致。

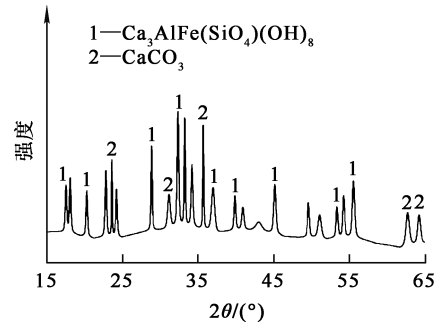


图 11 钙化赤泥的 XRD 图谱

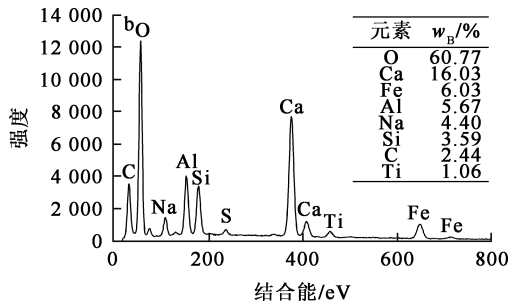
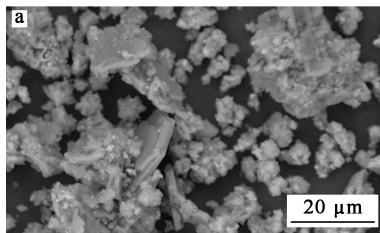


图 12 钙化赤泥的 SEM 照片(a)、EDS 能谱(b)

2.3.2 钙化-碳化赤泥的表征

为了研究钙化赤泥的碳化分解过程,对碳化后钙化-碳化赤泥进行 XRD 表征,结果如图 13 所示。可以看出:钙化-碳化赤泥的主要物质为铝酸钠、碳酸钙和硅酸钠,与图 11 相比,水化石榴石的特征吸收峰消失,说明钙化赤泥中的水化石榴石被成功碳化分解。

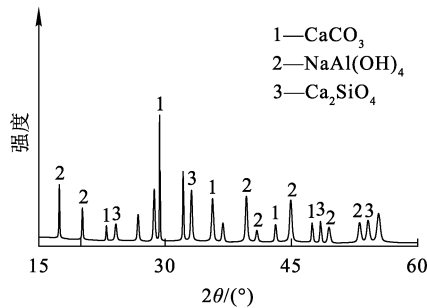


图 13 钙化-碳化赤泥的 XRD 图谱

3 结论

采用钙化-碳化法回收赤泥是可行的,在回收钠和铝的同时,能固化处理工业产生的 CO₂ 气体。钙化过程可使赤泥中的水合铝硅酸钠转化为水化石榴石,释放出结合钠,在钙化时间 36 h、钙化温度 65 °C、钙钠物质的量比 4/1、液固质量比 4/1

条件下,脱碱效果最好,氧化钠回收率为 59.94%。碳化过程通过 CO₂ 将钙化赤泥中水化石榴石分解转化为 CaCO₃、CaSiO₃ 和 AlO₂⁻,在碳化时间 3 h、碳化温度 110 °C、液固质量比 5/1、CO₂ 压强 0.7 MPa 条件下,氧化铝回收率最高,为 16.15%。

钙化和碳化过程之间的相互影响及赤泥综合利用的经济性仍有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 佚名. 国家统计局 2023 年中国电解铝产量 4159.4 万吨,同比增长 3.7%[J]. 铝加工, 2024(2):46.
- [2] WANG S H, JIN H X, DENG Y, et al. Comprehensive utilization status of red mud in China: a critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 289(11). DOI:10.1016/j.jclepro.2020.125136.
- [3] 熊浩,张焕清,杜禹苒,等. 赤泥的资源化利用研究进展[J]. 中国矿盐, 2023, 54(3):24-26.
- [4] 潘晓林,吕中阳,吴鸿飞,等. 赤泥回收铁铝资源技术研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(11):3879-3899.
- [5] 罗星,李尽善,马荣锴,等. 赤泥开发利用技术回顾与展望[J]. 矿产与地质, 2019, 33(1):174-180.
- [6] 陈吉忠,马幸,梁婉. 赤泥资源化利用最新研究进展及展望[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(3):105-111.
- [7] 郝勇,田元立,马瑞瑞,等. 拜耳法赤泥脱碱方法研究现状[J]. 环境科学与技术, 2023, 46(增刊 2):194-199.

- [8] 叶鑫,赵爱春,刘宸嘉,等.赤泥中有价金属的回收工艺研究进展[J].湿法冶金,2023,42(3):229-235.
- [9] 国家环境保护总局科技标准司.危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别:GB 5085.3—2007[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [10] 国家环境保护局.有色金属工业固体废物污染控制标准:GB 5085—85[S].北京:出版社不详,1985.
- [11] WANG Y X, ZHANG T G, LYU G Z, et al. Overview of process control of novel calcification-carbonation process for bauxite residue treatment[J]. Hydrometallurgy, 2021, 199. DOI:10.1016/j.hydromet.2020.105536.
- [12] WANG Y X, ZHANG T A, LYU G Z, et al. Multi-material circulation optimization of the calcification-carbonation process based on material balance and phase transformation for cleaner production of alumina[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 290(4) DOI:10.1016/j.jclepro.2021.125828.
- [13] 杨久俊,李建伟,肖宇领,等.常压石灰法处理烧结法赤泥脱碱及其机理研究[J].无机盐工业,2012,44(6):40-42.
- [14] 张林香. EDTA 络合滴定法测定赤泥盐酸浸出液中的铝[J].山西化工,2012,32(1):32-34.

Recovery of Sodium and Aluminum from Red Mud Using Calcification-Carbonization Method

LI Junfu, ZHU Yangkun, SHI Zhiqiang, DUAN Changxiang

(Yunnan Wenshan Aluminum Co., Ltd., Wenshan 663000, China)

Abstract: The environmental problems caused by the increase in the storage amount of red mud have seriously restricted the development of China's alumina industry, so it is increasingly important to strengthen the comprehensive utilization of red mud. The recovery of sodium and aluminum from the red mud of an aluminum plant in Yunnan by calcification-carbonization method was studied. The calcified and carbonized red mud was characterized by XRD and SEM-EDS. The results show that the optimum conditions of calcification are reaction temperature of 65 °C, reaction time of 36 h, calcium-sodium ratio of 4/1 and liquid-solid mass ratio of 4/1. Under the conditions, the sodium oxide recovery is the highest, 59.94%. The optimum conditions of carbonization are reaction time of 3 h, reaction temperature of 110 °C, liquid to solid mass ratio 5/1, carbon dioxide pressure of 1.1 MPa, and the aluminum recovery rate is 16.15%. The hydrated sodium aluminosilicate in the red mud is converted into hydrated garnet during calcification, and sodium is released. Hydrated garnets decompose into CaCO_3 , CaSiO_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ during carbonization. The method can provide a new idea for comprehensive recovery and utilization of red mud.

Key words: calcification-carbonization method; red mud; sodium; aluminium; recovery; CO_2