

文章编号: 1000-582X(2012)11-075-06

使用 CO₂ 对拜尔法赤泥脱钠的无害化工艺

吴 龙, 李士琦, 沈 平

(北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 通过使用 CO₂ 脱钠实验对拜尔法赤泥脱钠无害化工艺进行探讨, 以脱钠率为研究指标, 分析反应温度、反应时间、固液比、CO₂ 气流量和赤泥粒度 5 个因素对脱钠率的影响。研究结果表明, 合理的脱钠工艺参数为: 反应温度 25℃、反应时间 100min、固液比 1/5、CO₂ 气体流量 0.8L/min 和细磨的赤泥粒度; 该工艺下的脱钠率为 76.12%, 残余 Na₂O 含量为 2.5%, NaHCO₃ 溶液浓度约为 4%。相比传统工艺, 该处理工艺简单, 经该工艺处理赤泥浆 pH 值由 10.2 降至 7.1, 实现了赤泥无害化, 又降低了温室气体 CO₂ 排放, 并可进行回收 NaHCO₃, 有利于资源的循环利用。

关键词: 拜尔法赤泥; CO₂; 脱钠; 无害化

中图分类号: TF80

文献标志码: A

The harmless process for the sodium removal of Bayer red mud by CO₂

WU Long, LI Shiqi, SHEN Ping

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The harmless process for the sodium removal of red mud is investigated by using CO₂ to remove sodium from the aluminum solid waste Bayer red mud. The indicator of the experiment is the sodium removal rate. Reaction temperature, reaction time, solid-liquid ratio, CO₂ gas flow, and the particle size of red mud five impact factors for the sodium removal are researched and the results are as follows. The reasonable parameters for the sodium removal are reaction temperature 25 °C, reaction time 100 min, solid-liquid ratio 1/5, CO₂ gas flow 0.8 L/min, and fine grinding red mud particle size. Under the reasonable parameters condition, the sodium removal rate is 76.12%, the remaining Na₂O content is 2.5%, and the concentration of NaHCO₃ solution is about 4%. Compared with the traditional process, the process is simpler. By the process, the PH value of red mud slurry is decreased to 7.1 from 10.2, and the red mud becomes harmless. During the process, the emission of greenhouse gas CO₂ is reduced and NaHCO₃ can be recycled, conducive to recycling of resources.

Key words: Bayer red mud; carbon dioxide; sodium removal; harmless

赤泥是氧化铝工业产生的大宗固体废弃物, 2011 年中国氧化铝产量 3 407 万 t, 约占世界总产量的 40%, 同时产生赤泥废渣近 4 000 万 t, 其中拜尔

法赤泥约 3 000 万 t。目前中国赤泥累计堆存估计约 3 亿 t, 占用大量土地等资源, 存在巨大的环境污染和安全隐患^[1-2]。

收稿日期: 2012-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51074025)

作者简介: 吴龙(1985-), 男, 北京科技大学博士研究生, 主要从事冶金工艺和资源循环利用研究。

李士琦(联系人), 男, 北京科技大学教授, 博士生导师, (Tel) 010-62332248, (E-mail) lishiqi@metall.ustb.edu.cn。

拜尔法赤泥中 Na 元素含量为 5%~10% (以 Na_2O 计), 大量 Na 碱性物质易造成环境污染, 也不利于赤泥中有价元素的提取和制备水泥等无机材料, 对赤泥的资源化再利用造成了困难^[3-4]。因此, Na 元素的脱除是赤泥污染防治和资源化再利用的关键。

国内外学者使用石灰法^[5-6]、酸、盐浸出法^[7-8]以及工业废渣废水中和^[9-12]等方法对赤泥脱钠进行了大量研究工作, 但普遍存在处理工艺复杂、成本高且处理过程产生废渣废液量大等问题。笔者从以废治废的思想出发, 使用温室气体 CO_2 对拜尔法赤泥进行脱钠无害化处理, 该处理工艺简单, 实现了赤泥的无害化, 也降低了温室气体 CO_2 排放, 对低成本的拜尔法赤泥脱钠无害化处理技术进行了新的探索。

1 拜尔法赤泥使用 CO_2 脱钠的理论分析

研究一般认为赤泥中的碱主要以化学结合碱 (即硅铝酸钠) 和游离碱 2 种形式存在, 赤泥中钠存在形式有苛性钠、铝酸钠、硅酸钠和硅铝酸钠 4 种形式^[13]。 CO_2 是酸性气体, 通入赤泥浆中, 涉及反应主要如式(1)~(6)所示。

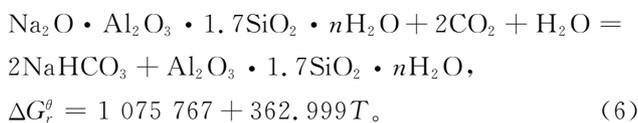
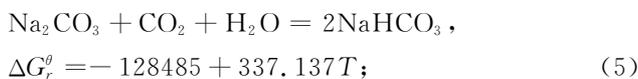
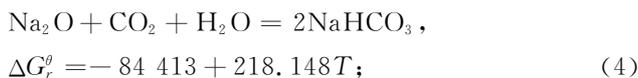
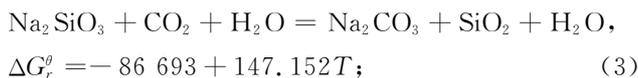
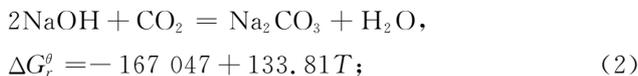
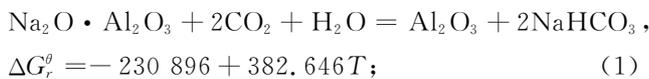


表 1 各反应在标准态下的临界温度

各反应式	1	2	3	4	5	6
反应 T	603.42	1 248.39	589.14	386.95	381.11	—
临界温度/°C	330.27	975.24	315.99	113.80	107.96	—

由式(1)~(6)计算得各反应在标准态下的临界温度列于表 1。由表 1 可知, 反应式(1)~(5)的临界温度均在 100 °C 以上, 因此, 在室温条件下赤泥中

苛性钠、铝酸钠和硅酸钠可溶性钠碱性物质均能与 CO_2 反应生成 NaHCO_3 。式(6)中硅铝酸钠不溶于水, 反应不能进行。

2 拜尔法赤泥基础特性分析

研究对山东某厂使用印尼三水铝石生产氧化铝产生的拜尔赤泥进行取样, 并进行粒度、XRF-荧光检测、XRD 衍射、SEM 电镜观测, 对拜尔法赤泥的物理特征、化学组成以及物相结构进行了全面分析。

1) 粒度分析结果表明该赤泥的粒度分布范围为 0.33~32.78 μm , 均值为 2.43 μm 。

2) XRF 荧光分析结果表明, 该赤泥成分 (质量分数, 以氧化物计) 主要有: Fe_2O_3 51.21%, Al_2O_3 24.90%, Na_2O 9.69%, SiO_2 8.25%。

3) XRD 分析结果如图 1 所示, Na 元素主要以铝酸钠 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、硅铝酸钠 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 形式存在; Fe 元素主要以 Fe_2O_3 赤铁矿及 $\text{FeO}(\text{OH})$ 针铁矿的形式存在; 铝元素主要以 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 三水铝石形式存在; 硅元素主要以 SiO_2 形式存在。

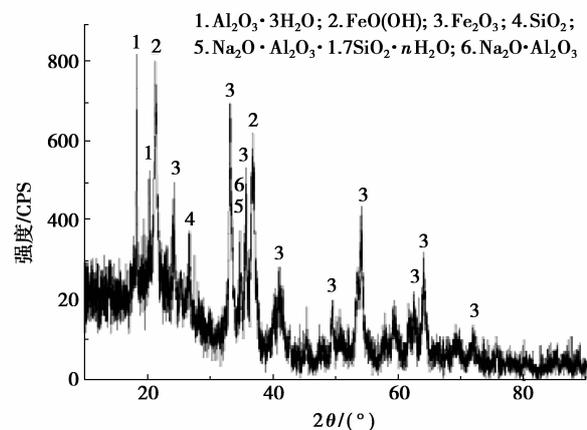


图 1 拜尔法赤泥 XRD 分析结果

根据 XRD 分析结果采用 K 值定量法^[14]对赤泥中铝酸钠 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、硅铝酸钠 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 含量进行估算, 得到铝酸钠含量约为 16.34%, 以 Na_2O 计为 6.18%; 硅铝酸钠含量约为 8.79%, 以 Na_2O 计为 2.25%; 其余 1.27% 的 Na_2O 可能以游离碱等形式存在, 由于组成成分多且含量低未能得到量化结果; 由于硅铝酸钠理论上不参与脱钠反应, 则该方法的最高脱钠率理论估计值为 76.78%。

4) SEM 电镜检测结果如图 2 所示, 赤泥颗粒粒径在几微米到数十微米之间, 颗粒间相互黏结团聚, 颗粒形貌不规则, 颗粒间没有明显的形貌区别。能

谱分析结果显示,各颗粒成分分布较为均匀,Na 元素没有出现集中分布现象。

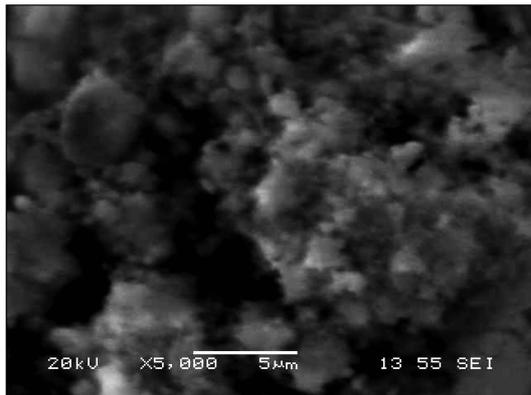


图 2 拜尔法赤泥 SEM 照片

总结可知,拜耳法赤泥 Na₂O 含量高达 9.69%,主要以铝酸钠、硅铝酸钠的形式存在,CO₂ 可以与其中的铝酸钠反应;赤泥颗粒大小不均,但其中 Na 等元素分布均匀,可考虑进行细磨至更小粒度有利于铝酸钠的浸出。

3 使用 CO₂ 对拜尔法赤泥脱钠试验

3.1 试验装置及步骤

试验使用 2 种粒度的烘干拜尔法赤泥,即原粒度赤泥和细磨粒度赤泥,其中细磨粒度赤泥为原赤泥经气磨机细磨所得,该赤泥粒度分布范围:0.1~5.97 μm,均值 1.24 μm。试验装置流程示意图如图 3 所示。

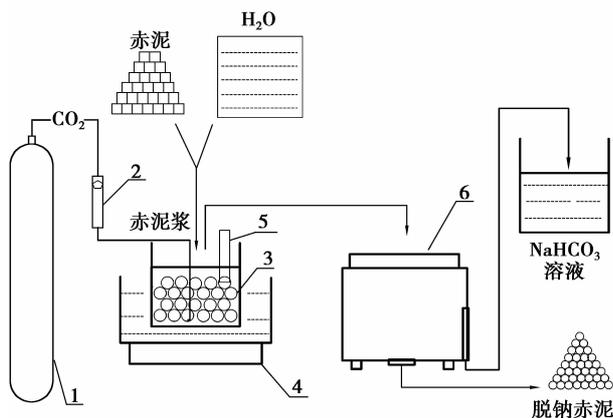


图 3 试验装置流程示意图

1—CO₂ 气瓶;2—气体流量计;

3—烧杯;4—恒温水浴锅;5—pH 计;6—离心机

1) 每次试验将赤泥和一定固液比的纯净水放入烧杯搅拌混匀成赤泥浆,放于恒温水浴锅中;

2) CO₂ 气瓶提供气源,通过气体流量计控制气

体流量,CO₂ 气体通入赤泥浆进行脱钠,直至试验设计时间终止,试验全程使用 pH 计测赤泥浆 pH 值;

3) 使用离心机对赤泥浆进行固液分离得脱钠赤泥和 NaHCO₃ 溶液,脱钠赤泥烘干后进行 XRF-荧光检测分析各元素含量,计算脱钠率。

3.2 试验方案

试验按照 L16(4⁵) 拟水平正交表设计方案,试验各因子水平列于表 2。

1) 指标:试验以脱钠率为指标(%)。

2) 因子水平:反应温度、反应时间、固液比、CO₂ 气流量和赤泥粒度 5 个因子分别设定为 A、B、C、D、E 因子,表 2 第 1 列中 1、2、3、4 分别标志为每因子的某个水平。

表 2 因子水平

因子	A/°C	B/min	C	D/min	E
1	25	60	1/2	0.2	原始粒度
2	50	80	1/5	0.4	细磨粒度
3	70	100	1/7	0.8	
4	90	120	1/9	1.1	

3.3 试验结果及分析

试验按照 L16(4⁵) 拟水平正交表安排共进行 16 组,根据试验结果进行计算得到各试验的脱钠率,具体结果从略。对试验结果进行极差和显著性分析列于表 3,绘制主效应分析见图 4。

表 3 极差和显著性分析

因素	偏差平方和	自由度	F 比	极差	显著性
反应温度	0.008	3	1.000	0.049	
反应时间	0.012	3	1.500	0.062	
固液比	0.041	3	5.125	0.119	
CO ₂ 气体流量	0.010	3	1.250	0.054	
赤泥粒度	0.161	1	20.125	0.206	*
误差	0.010	3			

1) 由表 3 中各因子的极差值和显著性分析可知各因子对脱钠率的影响:

① 各因子对脱钠率影响从大到小排序依次为:赤泥粒度>固液比>反应时间>CO₂ 气体流量>反应温度;

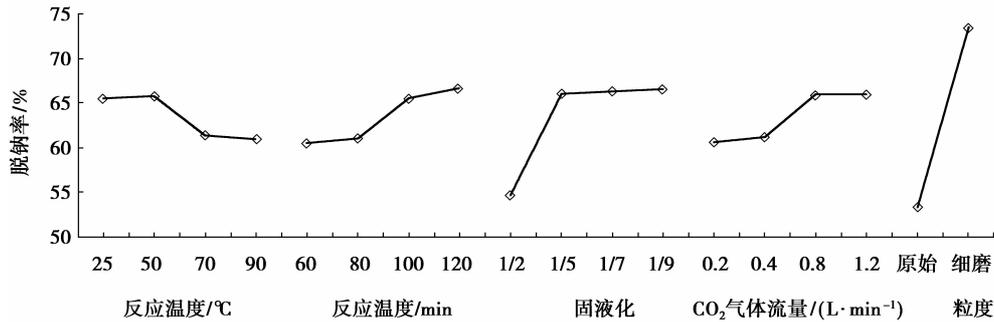


图 4 主效应分析

②赤泥粒度对脱钠率的影响最为显著,细磨后的赤泥脱钠率较原始赤泥高 20.6%,其他因素影响不显著。

2)由图 4 可以得出各因素水平的变化对赤泥脱钠率的影响:

①反应温度为 50 °C 时赤泥脱钠率最高,温度高于 50 °C 后赤泥脱钠率呈下降趋势。分析原因有两个方面:一是温度较低有利于提高 CO₂ 的水溶解度,二是温度升高有利于铝酸钠的浸出。在较低的温度下可溶性钠碱性物质的浸出慢,但温度过高会降低 CO₂ 的溶解度。

②反应时间增加、固液比降低、CO₂ 气体流量增大以及赤泥粒度变小都有利于提高赤泥的脱钠率,分析原因因为上述情况都有利于铝酸钠等可溶性钠碱性物质的浸出,为脱钠反应的进行提供了较好的动力学条件。反应时间超过 100 min,固液比低于 1/5,CO₂ 气体流量大于 0.8 L/min,3 因素的变化对赤泥的脱钠率影响开始减弱。

实际生产中往往要求操作简单可行,即要求反应温度低、反应时间短、用水量小、CO₂ 气体流量小。考虑反应温度、反应时间、固液比和 CO₂ 气体流量对脱钠率的影响不显著,结合各因素变化对脱钠率的影响,确定拜尔法赤泥使用 CO₂ 脱钠的合理工艺参数组合为 $\widehat{A}_1\widehat{B}_3\widehat{C}_2\widehat{D}_3\widehat{E}_2$,即反应温度 25 °C,反应时间 100 min,气体流量 0.8 L/min,细磨的赤泥粒度(平均 1.24 μm)。

3.4 试验验证

按照合理工艺进行 3 组验证试验,脱钠赤泥主要成分及脱钠率平均值列于表 4。

脱钠赤泥主要成分				脱钠率
Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	%
63.10	21.02	7.31	2.50	76.12

由表 4 可知,该工艺条件下脱钠率为 76.12%,脱钠赤泥中 Na₂O 含量为 2.5%,NaHCO₃ 溶液中 NaHCO₃ 浓度约为 4%。脱钠赤泥的 XRD 及 SEM 电镜观测结果如图 5 和图 6 所示。

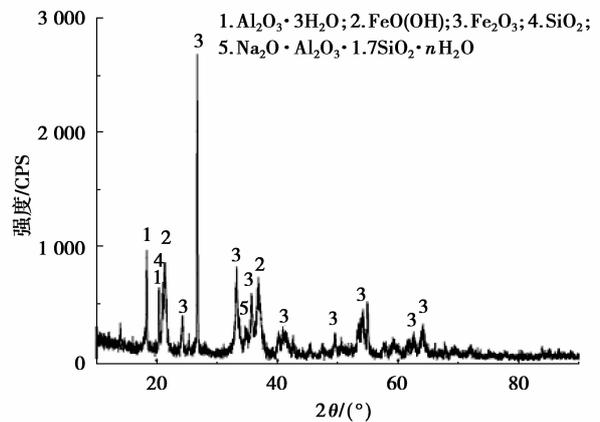


图 5 脱钠赤泥 XRD 分析结果

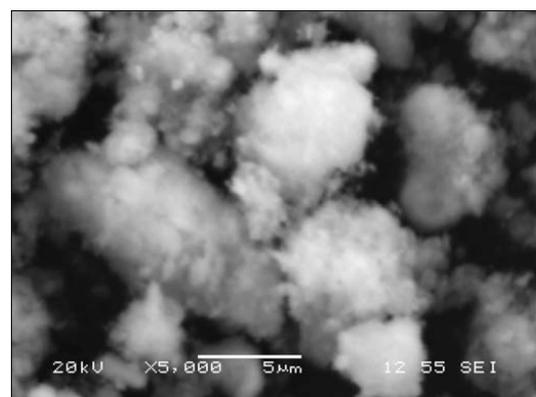


图 6 脱钠赤泥 SEM 照片

由图 5 可知,脱钠赤泥中 Na 元素主要以 Na₂O·Al₂O₃·1.7SiO₂·nH₂O 的形式存在,对比图 1 发现 Na 元素组成中已没有 Na₂O·Al₂O₃ 存在,说明其在脱钠过程中已脱除。采用 K 值定量法对硅铝酸钠进行估算,得到其含量约为 7.62%,以 Na₂O 计为

2.41%,残余 Na₂O·Al₂O₃ 或游离碱以 Na₂O 计仅为 0.09%,可溶性含钠化合物的脱钠率高达 99.1%。对比图 2 发现图 6 中赤泥经脱钠处理后,颗粒间由不规则块状转变为球状、柱状,由于钠碱性物质的减少,颗粒间的黏结现象降低。

4 使用 CO₂ 对拜尔法赤泥脱钠无害化工艺探讨

根据试验所记录 CO₂ 脱钠处理过程中赤泥浆 pH 值,取试验确定的合理脱钠工艺和单独改变该工艺中赤泥粒度 2 种处理工艺的赤泥浆 pH 值进行对比,绘制得图 7。

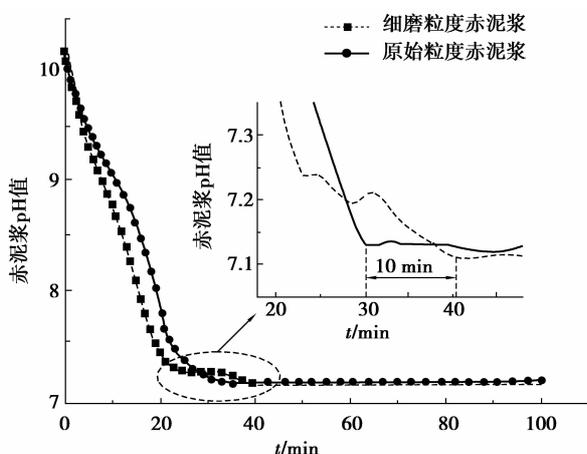


图 7 赤泥浆 pH 值的变化

由图 7 可知:

1) 脱钠时间在 20 min 前,2 种粒度的赤泥浆 pH 值下降速度都很快,而后下降速度变慢,细粒度的赤泥浆 pH 值相对较低。分析原因主要是细粒度的脱钠赤泥中钠碱物质更容易浸出,钠碱和 CO₂ 反应速率快。

2) 粗粒度的脱钠赤泥浆在脱钠时间达到 30 min 后,pH 值在 7.1 附近波动不变,而细粒度的脱钠赤泥浆在脱钠时间达到 40 min 后,pH 值才到达平台期。分析原因主要是粗粒度赤泥颗粒较大,反应时间达到 30 min 后其中钠碱物质浸出量极少,而细粒度赤泥颗粒较小钠碱物质整体浸出量相对较大。

细磨粒度的赤泥经温室气体 CO₂ 无害化处理 40 min 后,赤泥浆 pH 值由 10.2 降低到 7.1 近乎中性。脱钠处理后赤泥中可溶性钠碱物质基本全部转变为 NaHCO₃,赤泥浆经分离得到脱钠赤泥和 NaHCO₃ 溶液。脱钠赤泥中残余钠以不溶于水的硅铝酸钠的形式存在,对水以及土地资源不构成潜在

的污染威胁。NaHCO₃ 溶液可进一步研究进行富集回收 NaHCO₃。

5 结 论

根据上述内容,总结得出如下结论:

1) 在常温条件下,使用温室气体 CO₂ 对拜尔法赤泥进行脱钠处理,能够与赤泥中苛性钠、铝酸钠和硅酸钠进行反应生成 NaHCO₃,能够去除大部分碱性物质。

2) 实验中各因子对脱钠率影响的大小顺序为:赤泥粒度>固液比>反应时间>CO₂ 气体流量>反应温度。其中赤泥粒度对脱钠率的影响显著,其他因素影响不显著。

3) 实验确定合理的脱钠工艺参数组合为:反应温度 25 °C、反应时间 100 min、固液比 1/5、CO₂ 气体流量 0.8 L/min 和细磨的赤泥粒度(平均 1.24 μm);在该工艺参数下进行脱钠处理,脱钠率为 76.12%,其中可溶含钠物质的脱钠率高达 99.1%,脱钠赤泥中残钠以 Na₂O 计含量为 2.5%,NaHCO₃ 溶液浓度约为 4%。

4) 拜尔法赤泥使用 CO₂ 脱钠处理工艺简单易操作,经该工艺处理赤泥浆 pH 值由 10.2 以上降至 7.1,实现了无害化,又降低温室气体 CO₂ 排放,同时可进一步回收 NaHCO₃,有利于资源的循环利用。

参考文献:

- [1] 姜玉敬. 近 30 年世界铝电解工业的发展与启示[J]. 世界有色金属,2010(11):15-18.
JIANG Yujing. Development of global aluminum electrolysis industry in the last 30 years and its enlightenment[J]. World Nonferrous Metals, 2010(11): 15-18.
- [2] 中国有色金属工业协会. 2008 年中国有色金属工业发展报告[M]. 北京:中国有色金属工业协会,2009.
- [3] 曲永新,关文章,张永双,等. 炼铝工业固体废物(赤泥)的物质组成与工程特性及其防治利用研究[J]. 工程地质学报,2000,8(3):296-305.
QU Yongxin, GUAN Wenzhang, ZHANG Yongshuang, et al. Study on material composition and engineering properties, prevention and application of the solid waste (red mud) in aluminium industry[J]. Journal of Engineering Geology, 2000,8(3): 296-305.
- [4] 朱军,兰建凯. 赤泥的综合回收与利用[J]. 矿产保护与利用,2008(2):52-54.
ZHU Jun, LAN Jiankai. Comprehensive recovery and

- utilization of red mud[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2008, (2): 52-54.
- [5] 李耀刚,王雅琼,王克勤,等. 烧结法赤泥脱碱过程[J]. 化工冶金, 1998, 19(4): 309-312.
LI Yaogang, WANG Yaqiong, WANG Keqin, et al. Dealkalization of the red mud from the Al_2O_3 sintering process [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 1998, 19(4): 309-312.
- [6] 何润德,张念炳,黎志英,等. 添加石灰处理纯碱烧结法赤泥的研究[J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2004, 33(3): 7-9, 14.
HE Runde, ZHANG Nianbing, LI Zhiying, et al. Research on alkali-limestone sintering process in handling the one-stage residues of pure alkali sintering process [J]. Journal of Guizhou University of Technology: Natural Science Edition, 2004, 33(3): 7-9, 14.
- [7] 王云山,杨刚,张金平. 氧化铝工业产出赤泥脱钠新工艺[J]. 有色金属, 2010, 62(3): 61-64.
WANG Yunshan, YANG Gang, ZHANG Jinping. Novel process for sodium elimination from red mud of alumina production [J]. Nonferrous Metals, 2010, 62(3): 61-64.
- [8] 陈利斌,张亦飞,张懿. 亚熔盐法处理铝土矿工艺的赤泥常压脱碱[J]. 过程工程学报, 2010, 10(3): 470-475.
CHEN Libin, ZHANG Yifei, ZHANG Yi. Dealkalization of red mud generated in alumina production by sub-molten salt process under atmospheric pressure [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(3): 470-475.
- [9] 南相莉,张延安,吴易全,等. 拜耳赤泥吸收低浓度二氧化硫的研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2010, 31(7): 986-989.
NAN Xiangli, ZHANG Tingan, WU Yiquan, et al. A study on absorption of low-concentration SO_2 by bayer red mud [J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2010, 31(7): 986-989.
- [10] Paradis M, Duchesne J, Lamontagne A, et al. Using red mud bauxite for the neutralization of acid mine tailings: a column leaching test [J]. Canadian Geotechnical Journal, 2006, 43(11): 1167-1179.
- [11] Paradis M, Duchesne J, Lamontagne A, et al. Long-term neutralisation potential of red mud bauxite with brine amendment for the neutralisation of acidic mine tailings [J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(11): 2326-2333.
- [12] Johnston M, Clark M W, McMahon P, et al. Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1/2/3): 710-715.
- [13] 王琪,李津,赵颖,等. 铝业碱性赤泥的悬浮碳化法脱碱工艺研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(12): 2275-2280.
WANG Qi, LI Jin, ZHAO Ying, et al. Study on the dealkalization of red mud by suspension and carbonation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(12): 2275-2280.
- [14] 熊飞,尹琳,蔡元峰,等. 凹凸棒粘土中坡缕石的内标法 X 衍射定量分析研究[J]. 高校地质学报, 2005, 11(3): 453-458.
XIONG Fei, YIN Lin, CAI Yuanfeng, et al. Quantitative analysis of X-ray diffraction for palygorskite within attapulgite clay [J]. Geological Journal of China Universities, 2005, 11(3): 453-458.

(编辑 王维朗)