

# NaOH 亚熔盐法处理拜耳法赤泥的铝硅行为

孙旺<sup>1,2</sup>, 郑诗礼<sup>1</sup>, 张亦飞<sup>1</sup>, 徐红彬<sup>1</sup>, 张懿<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 针对拜耳法赤泥铝/硅比偏高的问题, 对 NaOH 亚熔盐法处理拜耳法赤泥过程中的 Al, Si 行为进行了研究. 考察了溶出温度、碱/泥比、添加 CaO 等主要因素对终赤泥化学成分和物相结构的影响. 结果表明, 溶出温度高、碱/泥比大有利于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的回收, 相应的终赤泥的铝/硅比较低. 在碱/泥比 6、溶出温度 230 °C、时间 2 h 的条件下, 氧化铝回收率可达 79.22%, 终赤泥的铝/硅比可降到 0.39, 终赤泥中的硅主要以 NaCaHSiO<sub>4</sub> 和 Ca<sub>3</sub>(Fe<sub>0.87</sub>Al<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1.65</sub>(OH)<sub>5.4</sub> 形式存在. 在处理 CaO/SiO<sub>2</sub>>1.2 的拜耳法赤泥时继续添加 CaO 并不能继续提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的回收率.

**关键词:** 亚熔盐; 拜耳法; 赤泥; 氧化铝; 铝; 硅

**中图分类号:** TQ133.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2008)06-1148-05

## 1 前言

赤泥是氧化铝生产过程中排出的废渣, 由于含铁较高, 像红色的泥土, 故称赤泥<sup>[1,2]</sup>. 目前世界上生产氧化铝的主流方法是拜耳法, 每生产 1 t 氧化铝产生 1~1.5 t 赤泥. 2007 年我国氧化铝产量约为 2000 万 t, 排放赤泥总量超过 3000 万 t, 且氧化铝产量每年都以 20% 以上的速度增长, 因此赤泥排放量也随之大幅度增长<sup>[3-5]</sup>.

烧结法是目前唯一工业化的回收赤泥中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的方法<sup>[6-8]</sup>, 但烧结温度需要在 1000 °C 以上, 耗能高. 前苏联和匈牙利对回收拜耳法赤泥中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 做了大量研究, 其中最典型的是高压水化学法, 其溶出温度在 280~300 °C, 虽然比烧结法的温度有明显降低, 但压力高达 3~5 MPa, 对设备要求较高, 另外还有一些技术问题尚未彻底解决, 所以至今还未工业化<sup>[9-12]</sup>.

中国科学院过程工程研究所多年来致力于亚熔盐平台技术的研发<sup>[13-16]</sup>, 并将亚熔盐介质应用于处理多种低品位难处理矿物资源, 取得了重要进展. 相比常规的反应介质, NaOH 亚熔盐介质有高反应活性、低蒸汽压和良好的流动性等性质. 将亚熔盐技术用于处理拜耳法赤泥, 探索研究表明可在温度 210~230 °C、压力仅 1 MPa 下回收拜耳法赤泥中约 80% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 处理后赤泥的 A/S(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, ω) 降到 0.39, 可用于生产建筑材料. 拜耳法在溶出过程中添加 CaO, 赤泥中的 Al, Si 主要以钙铁榴石、铝硅酸盐及未反应完的一水硬铝石形式存在, 赤泥的 A/S 在 1.5 左右. 因此, 要从赤泥中回收 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 必须促使含铝硅的物相发生相转变, 以达到铝硅分离的目的<sup>[17-19]</sup>. 本工作通过对亚熔盐法回收赤泥中氧化铝

前后的成分和物相结构进行分析, 研究了溶出温度、碱/泥比、添加 CaO 等因素对亚熔盐法处理拜耳法赤泥的影响, 旨在明确 Al, Si 的行为, 为亚熔盐法回收拜耳法赤泥中氧化铝新工艺的确立和优化提供理论依据.

## 2 实验

### 2.1 主要原料和实验设备

所用赤泥为河南某厂的拜耳法赤泥, 其主要化学成分和物相分析见表 1 和图 1.

表 1 拜耳法赤泥的化学组成

Table 1 Composition of red mud from Bayer process (% , ω)

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	LOI <sup>1)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>
26.76	17.09	7.52	25.3	4.93	8.32	14.08	1.57

Note: 1) Loss of ignition.

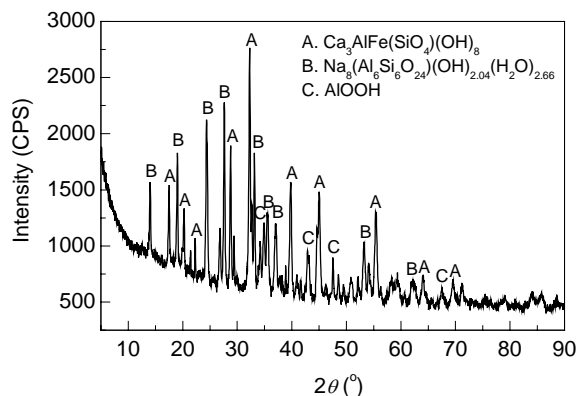


图 1 拜耳法赤泥的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of original red mud from Bayer process

从图 1 可以看出, 拜耳法赤泥的主要物相为 Ca<sub>3</sub>AlFe(SiO<sub>4</sub>)(OH)<sub>8</sub>, Na<sub>8</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(OH)<sub>2.04</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2.66</sub> 和

收稿日期: 2008-08-01, 修回日期: 2008-10-06

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号: 2007CB613500); 国家高技术研究发展计划(863)基金资助项目(编号: 2006AA06Z129); 国家“十一五”科技支撑基金资助项目(编号: 2006BAC02A05)

作者简介: 孙旺(1983-), 男, 重庆市铜梁县人, 硕士研究生, 化学工艺专业; 郑诗礼, 通讯联系人, E-mail: slzheng@home.ipe.ac.cn.

AlOOH. 实验所用 NaOH 和 CaO 均为分析纯, 北京化工厂生产.

实验所用设备为大连自动控制设备厂生产的机械搅拌不锈钢衬镍反应釜, 容积 0.5 L, 实验装置见图 2.

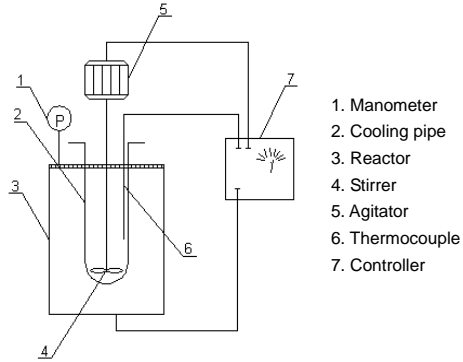


图 2 实验装置图  
Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus

### 2.2 实验步骤和化学分析方法

将一定量的赤泥及 NaOH 试剂混合均匀倒入反应釜中, 加入一定量的水, 盖好釜盖, 在搅拌下将体系快速升温到指定温度, 在此温度下溶出, 搅拌转速为 700 r/min, 以消除溶出过程中外扩散的影响. 待溶出反应完成后, 通冷却水, 使体系快速降温至 100 °C 后开釜取料, 将物料进行保温抽滤. 所得固相用液/固比为 10 的去离子水煮沸浆化洗涤 3 次, 然后将终赤泥烘干称重并分析组成.

赤泥中氧化铝的回收率  $\eta_A$  按下式计算:

$$\eta_A = (T_{Al} - M_{Al}) / T_{Al} \times 100\%, \quad (1)$$

其中,  $T_{Al}$  为拜耳法赤泥中的氧化铝总量(g),  $M_{Al}$  为回收氧化铝后赤泥中的氧化铝量(g).

处理前后赤泥的化学分析采用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪 (Optimal 5300DV, Perkin-Elmer Instruments), 固相分析采用 X 射线衍射仪 (X'Pert Pro MPD,  $CuK\alpha$  辐射, 40 kV, 30 mA).

## 3 结果和讨论

### 3.1 温度对赤泥处理效果的影响

根据亚熔盐法处理拜尔法赤泥后所得终赤泥的化学成分和物相分析结果, 讨论了在碱/泥比 6、溶出时间 2 h 条件下, 不同溶出温度对亚熔盐法处理拜尔法赤泥过程的影响. 由图 3 可知, 赤泥中  $Al_2O_3$  的回收率随着温度升高而增大, 温度对  $Al_2O_3$  回收率影响显著. 从动力学角度温度升高能提高溶出反应速率, 从热力学角度, 温度升高能有效提高溶出反应的热力学平衡常数,

促使初始赤泥中的  $Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$  和  $Na_8(Al_6Si_6O_{24})(OH)_{2.04}(H_2O)_{2.66}$  更大程度地转化为  $NaCaHSiO_4$  和  $Ca_3(Fe_{0.87}Al_{0.13})_2(SiO_4)_{1.65}(OH)_{5.4}$ . 在温度达到 230 °C 后,  $Al_2O_3$  的回收率可达 79.22%.

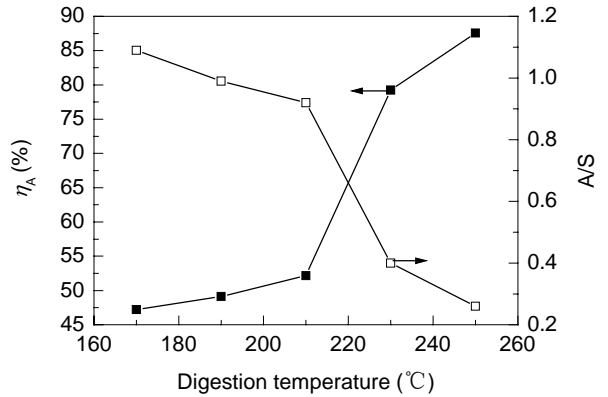


图 3 溶出温度对  $Al_2O_3$  回收率和 A/S 的影响  
Fig.3 Effect of digestion temperature on recovery rate of  $Al_2O_3$  ( $\eta_A$ ) and mass ratio of  $Al_2O_3$  to  $SiO_2$  (A/S)

从图 4 可以看出, 在温度 170 °C 以上时, 拜尔法赤泥中的 AlOOH 峰消失, 说明 AlOOH 已完全溶解进入液相. 在 170, 190 和 210 °C 时, 赤泥的主要物相是  $Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$  和  $Na_8(Al_6Si_6O_{24})(OH)_{2.04}(H_2O)_{2.66}$ , 温度升高到 230 °C 后, 赤泥中的物相为  $NaCaHSiO_4$  和  $Ca_3(Fe_{0.87}Al_{0.13})_2(SiO_4)_{1.65}(OH)_{5.4}$ . 因此温度达到 230 °C 后, 赤泥的 A/S 明显下降,  $Al_2O_3$  的回收率显著升高. 结合图 4 和 5 可以看出, 赤泥的粒径随着溶出温度升高逐渐变小. 晶体的大小较均一, 为绒球状集合体. 210 °C 及以下的晶体主要是钠铝硅酸盐和钙水化石榴石, 主要为薄片叠加的晶体. 在 230 °C 及以上主要是  $NaCaHSiO_4$  和  $Ca_3(Fe_{0.87}Al_{0.13})_2(SiO_4)_{1.65}(OH)_{5.4}$ , 主要为较细小的颗粒状晶体.

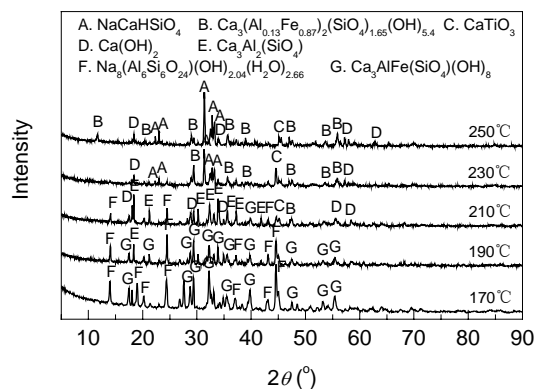


图 4 不同溶出温度下终赤泥的 XRD 图  
Fig.4 XRD patterns of red mud samples obtained at different digestion temperatures

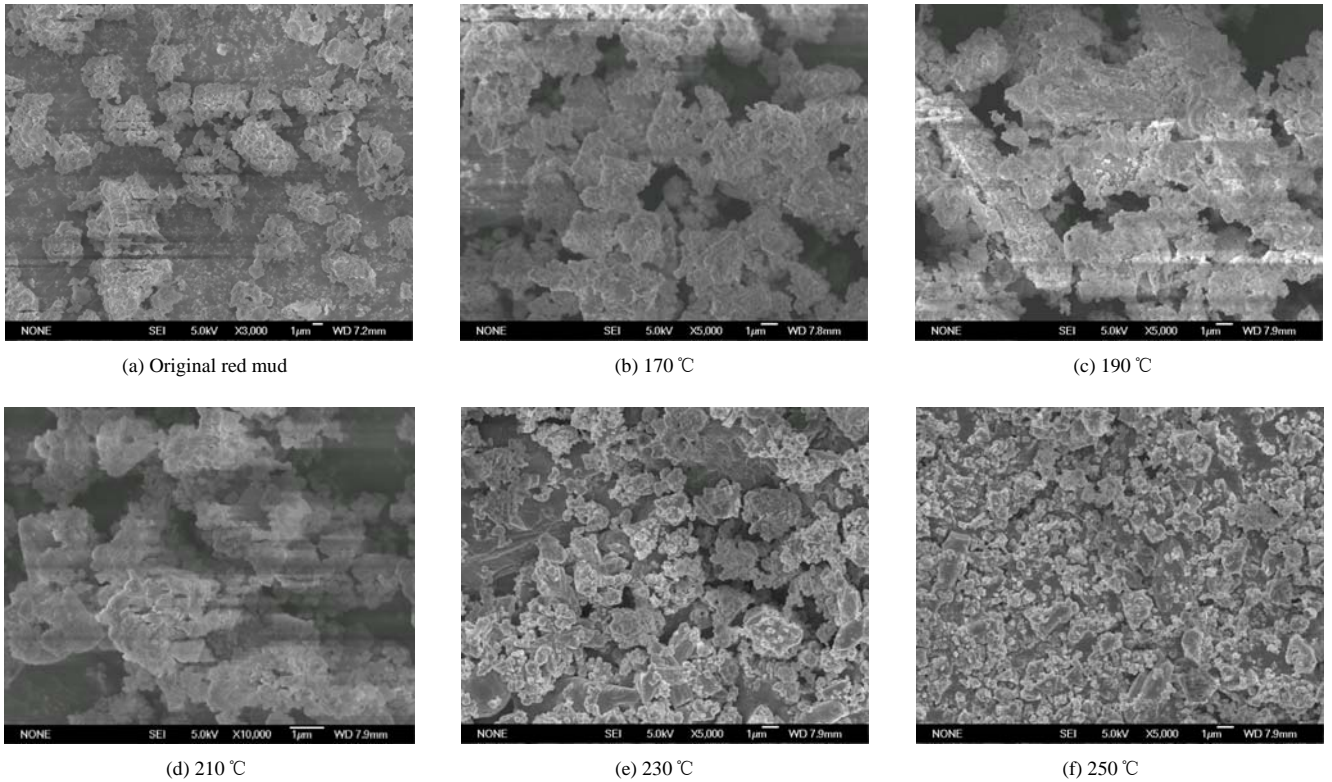


图 5 拜尔法赤泥及不同溶出温度下所得终赤泥的 SEM 照片

Fig.5 SEM photos of original red mud and brown mud obtained at different digestion temperatures

### 3.2 碱/泥比对赤泥处理效果的影响

拜尔法赤泥中  $Al_2O_3$  的回收率随着体系碱/泥比的升高而增大,但采用的碱/泥比越高,在处理过程中循环的碱量就越大,循环效率就越低,因此希望处理过程中的碱/泥比越低越好.研究了溶出温度  $230\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间为  $2\text{ h}$  条件下碱/泥比对亚熔盐回收赤泥中  $Al_2O_3$  的影响,结果见图 6.从图可以看出,在碱/泥比达到 6 时,  $Al_2O_3$  的回收率为  $79.22\%$ , A/S 降到  $0.39$ ,继续增大碱/泥比对氧化铝回收率的影响并不显著.

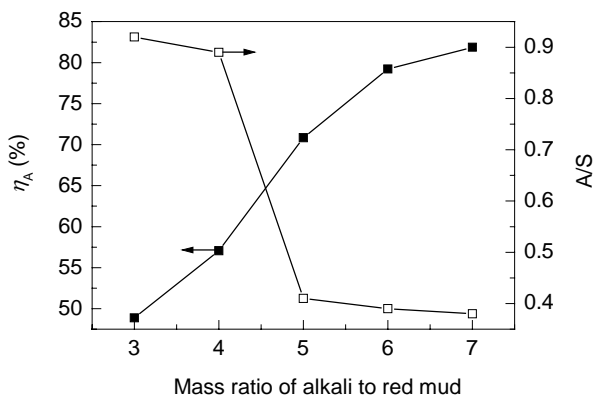


图 6 碱/泥比对  $Al_2O_3$  回收率和 A/S 的影响  
Fig.6 Effect of mass ratio of alkali to red mud on recovery rate of  $Al_2O_3$  and A/S

从图 7 可以看出,碱/泥比为 3 和 4 时并不能使赤泥的物相发生转变,因此终赤泥的物相主要还是钠铝硅酸盐和钙水化石榴石,当碱/泥比  $\geq 6$  时,主要物相转变为  $NaCaHSiO_4$  和  $Ca_3(Fe_{0.87}Al_{0.13})_2(SiO_4)_{1.65}(OH)_{5.4}$ .

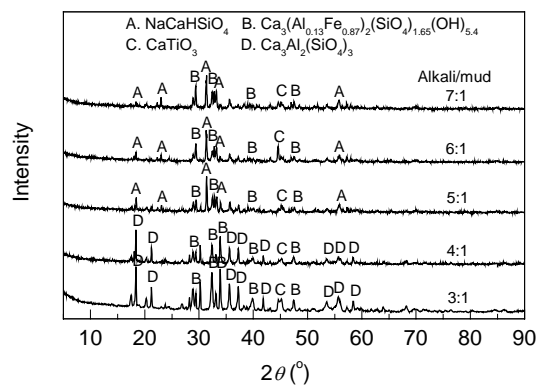


图 7 不同碱/泥比下终赤泥 XRD 图  
Fig.7 XRD patterns of brown mud at different mass ratios of alkali to red mud

### 3.3 添加 CaO 对赤泥处理效果的影响

研究了溶出温度为  $230\text{ }^\circ\text{C}$ 、碱/泥比为 6、时间  $2\text{ h}$  条件下,不添加 CaO 和添加  $10\%$  CaO 对  $Al_2O_3$  回收的影响,结果见表 2.从表可以看出,添加 CaO 并不能提高  $Al_2O_3$  的回收率,甚至还可能产生副作用.

表 2 CaO 对终赤泥化学成分的影响

Table 2 Effect of CaO addition on the composition of brown mud (% , ω)

CaO	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>	A/S	Recovery rate of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
0	8.19	21.10	27.07	8.63	6.58	0.39	79.22
10	8.34	20.34	36.89	7.45	5.53	0.41	74.88

从图 8 得知, 添加 CaO 使物相中增加了 Ca(OH)<sub>2</sub>, 原因主要是终赤泥生成物中 NaCaHSiO<sub>4</sub> 和 Ca<sub>3</sub>(Fe<sub>0.87</sub>Al<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1.65</sub>(OH)<sub>5.4</sub> 的比例约为 3:2, 原赤泥 CaO/SiO<sub>2</sub>>1.2 就满足生成 NaCaHSiO<sub>4</sub> 和 Ca<sub>3</sub>(Fe<sub>0.87</sub>Al<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1.65</sub>(OH)<sub>5.4</sub> 对 CaO/SiO<sub>2</sub> 的需求. 而初始赤泥中 CaO 已过量, 所以继续提高 CaO 并不能继续提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的回收率.

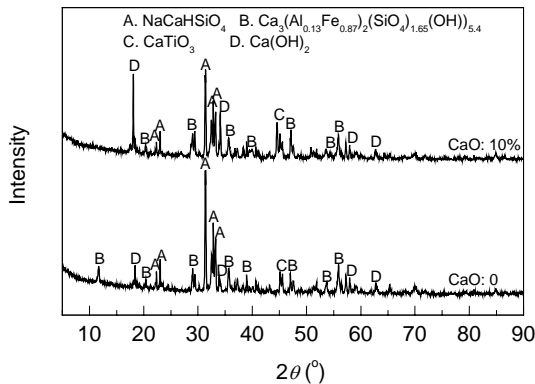


图 8 添加及不加 CaO 所得终赤泥的 XRD 图  
Fig.8 XRD patterns of brown mud obtained with and without CaO addition

3.4 机理分析

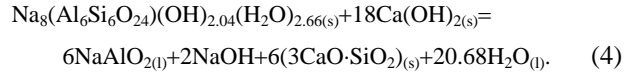
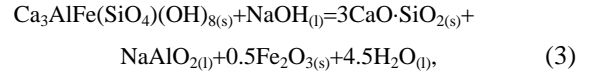
分析图 1 可知, 该厂拜耳法赤泥中 Al 和 Si 的主要物相为 AlOOH, Na<sub>8</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(OH)<sub>2.04</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2.66</sub> 和 Ca<sub>3</sub>AlFe(SiO<sub>4</sub>)(OH)<sub>8</sub>. 它们在铝酸钠溶液中的活性与其存在状态、结晶程度、溶液组成及温度有关. 亚熔盐法回收拜耳法赤泥中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的过程中, AlOOH 的活性最大, 只需要 180 °C 就可以完全溶解<sup>[15]</sup>, 而难处理的 Na<sub>8</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(OH)<sub>2.04</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2.66</sub> 和 Ca<sub>3</sub>AlFe(SiO<sub>4</sub>)(OH)<sub>8</sub> 需要 230 °C 以上才发生相转变, 生成不含铝或含铝很少的 NaCaHSiO<sub>4</sub> 和 Ca<sub>3</sub>(Fe<sub>0.87</sub>Al<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1.65</sub>(OH)<sub>5.4</sub><sup>[1,14]</sup>.

由本实验数据和 XRD 图分析可知, AlOOH, Na<sub>8</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(OH)<sub>2.04</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2.66</sub> 和 Ca<sub>3</sub>AlFe(SiO<sub>4</sub>)(OH)<sub>8</sub> 在亚熔盐体系中存在系列反应.

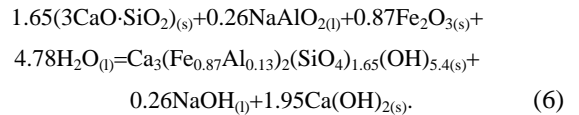
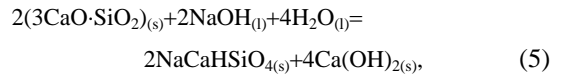
一水硬铝石在亚熔盐体系中溶解:



在亚熔盐体系下, Ca<sub>3</sub>AlFe(SiO<sub>4</sub>)(OH)<sub>8</sub> 和 Na<sub>8</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(OH)<sub>2.04</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2.66</sub> 不稳定, 发生以下分解:



在亚熔盐反应介质条件下, 硅酸钠钙<sup>[20]</sup>和 87% 铝被铁置换的钙铁榴石是比初始赤泥中物相更稳定的化合物, 所以该过程可表示为



反应(5)生成的硅酸钠钙在稀碱溶液中不稳定, 分解生成硅酸钙和 NaOH, NaOH 进入液相便可达到回收 Na<sub>2</sub>O 的目的.

4 结论

通过研究 NaOH 亚熔盐法处理拜耳法赤泥过程中铝硅的行为, 考察了温度、碱/泥比及添加 CaO 等主要因素对回收拜耳法赤泥中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的影响, 得出如下主要结论:

(1) NaOH 亚熔盐法回收拜耳法赤泥中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的过程中, 在碱/泥比 6、溶出温度 230 °C、时间 2 h 的条件下, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的回收率可达 79.22%, 终赤泥的 A/S 可降到 0.39, 终赤泥中的硅主要以 NaCaHSiO<sub>4</sub> 和 Ca<sub>3</sub>(Fe<sub>0.87</sub>Al<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1.65</sub>(OH)<sub>5.4</sub> 形式存在.

(2) 在初始拜耳法赤泥中 CaO/SiO<sub>2</sub>>1.2 的情况下, 继续添加 CaO 不能提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的回收率.

(3) 用 NaOH 亚熔盐法回收拜耳法赤泥中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 进而回收赤泥中的 Na<sub>2</sub>O 后, 终赤泥可用作生产大宗建筑材料如水泥等, 为拜耳法赤泥的综合利用提供了一条途径.

参考文献:

[1] 毕诗文. 氧化铝生产工艺 [M]. 沈阳: 化学工业出版社, 2004. 32.  
 [2] 马淑花, 郑诗礼, 张懿. 赤泥中氧化钠和氧化铝的回收 [J]. 矿产综合利用, 2008, 2(1): 28-30.  
 [3] 陈念怡. 氧化铝生产的物理化学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1962. 40-49.  
 [4] Vachon P, Tyagi R D, Auclair J C, et al. Chemical and Biological Leaching of Aluminum from Red Mud [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28(1): 26-30.  
 [5] Atasoy A. The Comparison of the Bayer Process Wastes on the Base of Chemical and Physical Properties [J]. J. Therm. Anal. Calorim., 2007, 90(1): 153-158.  
 [6] Mahata T, Sharma B P, Nair S R. Formation of Aluminum

- Titanate–Mullite Composite from Bauxite Red Mud [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2000, 31: 551–553.
- [7] 柯家骏, 张帆. 拜尔法赤泥水热处理的渣物相的热力学分析 [J]. *化工冶金*, 1994, 15(4): 341–347.
- [8] Brunori C, Cremisini C, Massanisso P, et al. Reuse of a Treated Red Mud Bauxite Waste: Studies on Environmental Compatibility [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2005, 117(1): 55–63.
- [9] Cengeloglu Y, Kir E, Ersoz M. Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV) and Na(I) from Red Mud [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 244(2): 342–346.
- [10] 王立堂. 山铝赤泥不排放的探讨 [J]. *轻金属*, 1997, (3): 17–20.
- [11] Hrishikesan, Kizhakke G. Process for Recovering Soda and Alumina Values from Red Mud [P]. US Pat.: 4045537, 1977–08–30.
- [12] Cresswell P J, Milne D J. A Hydrothermal Process for Recovery of Soda and Alumina from Red Mud [J]. *Light Metals*, 1982, 227–238.
- [13] 张亦飞. 亚熔盐法生产氧化铝的基础性研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2003. 12.
- [14] 马淑花. 氢氧化钠熔盐法处理中低品位铝土矿清洁工艺应用基础研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2007. 6.
- [15] 王少娜, 郑诗礼, 张懿. 亚熔盐溶出一水硬铝石型铝土矿过程中赤泥的铝硅行为 [J]. *过程工程学报*, 2007, 7(5): 967–972.
- [16] 元炯亮. 高浓介质强化处理一水硬铝石矿新工艺的基础研究 [D]. 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 1999. 8.
- [17] 刘祥民, 刘桂华, 李小斌. 水化石榴石湿渣法处理的研究 [J]. *轻金属*, 1999, (12): 12–14.
- [18] 李小斌, 刘桂华, 彭志宏. 铝酸钠溶液中二氧化硅的平衡浓度 [J]. *东北大学学报*, 2002, 23(3): 251–254.
- [19] 刘桂华, 孟芸, 李小斌. 铝酸钠溶液中水合硅酸钙的形成条件 [J]. *有色金属*, 2004, 56(3): 57–59.
- [20] A·M·卡里尼娜. 氧化铝化学与工艺学 [M]. 刘文启, 译. 北京: 中国工业出版社, 1964. 142–150.

## Behavior of Al and Si in Bayer Red Mud Processed by NaOH Sub-molten Salt

SUN Wang<sup>1,2</sup>, ZHENG Shi-li<sup>1</sup>, ZHANG Yi-fei<sup>1</sup>, XU Hong-bin<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>1</sup>

(1. Key Lab. Green Process Eng., Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Based on the problem of higher  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (A/S) of Bayer red mud, the separation of Al and Si in red mud from Bayer process in digestion with NaOH sub-molten salt was investigated. The effects of digestion temperature, mass ratio of alkali to red mud from Bayer process and CaO addition on the behavior of red mud in the salt were experimentally investigated. The results show that high temperature and mass ratio of alkali to red mud lead to more alumina into the aqueous phase and the decrease of A/S in brown mud. The recovery rate of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  can reach 79.22% and A/S in the brown mud is decreased to 0.39 under the conditions of mass ratio of alkali to red mud at 6, digestion temperature at 230 °C, and digestion time for 2 h. Further study shows that Si exists in the form of  $\text{NaCaHSiO}_4$  and  $\text{Ca}_3(\text{Al}_{0.13}\text{Fe}_{0.87})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$ . The recovery rate can not be further raised under the condition of CaO addition in sub-molten salt process when the molar ratio of CaO to  $\text{SiO}_2$  over 1.2 in the original red mud.

**Key words:** sub-molten salt; Bayer process; red mud; alumina; aluminium; silicon