



拜耳法赤泥熔融态深度还原烧结协同提取铝、铁实验研究

何瑞明^{1,2,3}, 王勇^{1,2}, 李爱民¹, 史伟¹, 许亚军¹, 赵玉莲¹

(1. 山西省地质调查院, 山西 太原 030006; 2. 山西省岩矿测试应用研究所, 山西 太原 030001; 3. 国土资源部太原矿产资源监督检测中心, 山西 太原 030001)

摘要: 赤泥中铁、铝的存在影响钪和稀土的浸出及萃取。通过对拜耳法赤泥进行分析测试, 设计了还原烧结协同回收铝、铁技术方案, 系统研究了熔融态深度还原烧结协同提取赤泥中铝、铁的工艺。在较佳条件下, 铁精矿品位为 73.97%, 回收率达到 90.27%, 铝溶出率达到 96.28%, 铝硅酸盐矿物转化为铝酸钠, 碱浸得到铝酸钠溶液, 后续可用于制取聚合氯化铝产品。赤泥中的含铁复杂矿物转化成具有磁性的磁铁矿和单质铁, 磁选回收含铁矿物, 实现赤泥中铁、铝的协同回收。该工艺不仅减弱了铝、铁矿物对后续酸浸萃取提取钪、钛、稀土的不利影响, 且使得钛、钪和稀土在尾渣中得到富集, 有利于实现赤泥多元素高值化综合利用。

关键词: 赤泥; 熔融态; 还原烧结

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.001

中图分类号: TD926.4 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)04-0001-05

赤泥是氧化铝生产过程中产生的强碱性固废^[1]。赤泥的堆存占用大量农田土地, 同时对周边环境造成极其恶劣的影响^[2]。随着堆存量逐渐增大, 赤泥综合利用已成为制约氧化铝企业发展的关键因素。国内外对赤泥的综合利用研究已近百年, 主要集中于赤泥整体性消纳作为材料配料和提取其中有价元素两个方向。由于赤泥碱度大, 含有放射性元素, 整体利用附加值低, 这些研究始终未能大规模推广应用。赤泥中回收的有价元素主要为铁、铝、钛、钪、稀土等, 主要开展了赤泥高梯度磁选选铁、酸浸提钛、酸浸提取钪和稀土等单一元素实验室提取研究^[3-6]。然而, 单一元素提取成本较高, 尾渣排放量大, 综合利用效益差。如何实现赤泥中多种高附加值元素协同提取, 兼顾过程“三废”的环保处理, 是解决赤泥综合利用难题的关键。

赤泥中铁、铝的存在影响钪、稀土的浸出和萃取。通过还原焙烧-磁选工艺, 可以除去赤泥中 95% 以上的铁, 有效改善后续浸出萃取实验效果。赤泥中的铝经过选铁实验后, 得到富集。在酸浸提钪过程中, 铝溶于酸浸液中, 导致溶液粘

度增大, 过滤困难, 极大地恶化了钪和稀土的浸出萃取性能。因此, 浸出前有必要对赤泥中的铝进行回收。在对传统烧结工艺改进基础上, 结合还原焙烧工艺, 项目设计了还原烧结协同回收铝、铁技术方案。通过还原烧结工艺, 铝硅酸盐矿物转化为铝酸钠, 碱浸得到铝酸钠溶液, 赤泥中的含铁复杂矿物转化成具有磁性的磁铁矿和单质铁, 磁选回收含铁矿物, 实现赤泥中铁、铝的协同回收。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为晋北某大型氧化铝厂拜耳法赤泥。赤泥化学多元素分析结果见表 1, 微(痕)量元素 ICP-MS 分析结果见表 2。X 衍射分析结果见图 1, 赤泥中铁物相分析结果见表 3。MLA 分析结果见表 4。

从表 1、表 2 中可知: 赤泥中含有的有价元素种类多、含量较高。氧化铁含量为 14.62%, Al_2O_3 含量 20.67%, TiO_2 含量 3.83%, 除铝、铁、钛

收稿日期: 2020-04-27

基金项目: “山西省重点研发计划专项经费资助项目(201903D311006)”; 山西省地勘局科技创新基金

作者简介: 何瑞明(1989-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事矿产开发及综合利用研究。

外, 还含有钨、稀土、锂、镓等“三稀”元素。X 衍射分析结果表明, 赤泥中主要矿物为钙霞石、加藤石、赤铁矿等。从表 3、表 4 可以看出赤泥中的含铁矿物以磁性较弱的赤褐铁矿为主, 赤铁矿中粒度-10 μm 的达到 64.45%, 矿物嵌布粒度极细。

表 1 赤泥化学多元素分析结果/%

Table 1 Analysis results of multi-elements of red mud

Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
14.62	18.02	20.67	20.68	0.54	3.83	0.39	4.26	0.37	13.16

表 2 赤泥 ICP-MS 分析结果/(g·t⁻¹)

Table 2 Analysis results of ICP-MS of red mud

Sc	REE	Li	V	Ni	Nb	Ta	Ga
74.8	1409	258.49	1357.61	323.88	132.32	16.94	80.97

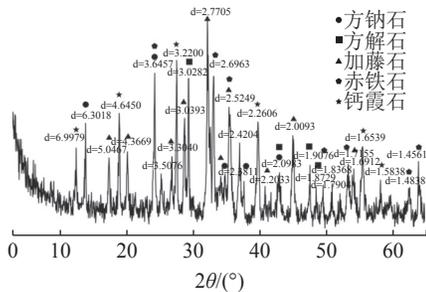


图 1 赤泥 X 衍射分析结果
Fig.1 Result of X diffraction analysis of red mud

表 3 赤泥铁物相分析/%
Table 3 Phase analysis of red mud

磁性铁	菱铁矿	赤褐铁矿	硫铁矿	硅酸铁	总量
10.85	12.38	75.31	0.20	1.26	100.00

表 4 主要矿物嵌布粒度分布/%

Table 4 Granularity distribution of main minerals

粒度/mm	钙霞石	加藤石	铝针铁矿	赤铁矿	方解石	石英
-0.15+0.5	8.78	5.97	6.57	0.72	3.83	0
-0.075+0.15	11.31	7.76	17.29	5.34	9.61	5.06
-0.038+0.075	20.58	9.56	19.93	11.34	10.78	3.37
-0.01+0.038	20.48	16.91	33.30	18.18	35.19	51.92
-0.01	38.85	59.81	22.91	64.45	40.57	39.64

1.2 实验方法

按比例称取赤泥、添加剂、还原剂, 混均置于坩埚内。设定箱式电阻炉温度曲线, 待升至设定温度, 置入坩埚, 开始焙烧, 控制反应气氛, 达到设定时间后取出、冷却。添加浸出剂, 在一定磨矿浓度下, 置于球磨机中磨矿碱浸。采用鼓

型湿法弱磁选机回收碱浸渣中的铁矿物。收集碱浸液、铁精矿、铁尾矿并进行分析测试, 计算铝的浸出率及铁的品位、回收率。

2 实验结果与讨论

2.1 单一提铁实验

赤泥中的铁矿物磁性较弱, 嵌布粒度极细, 常规磁选方法难以回收。实验表明, 采用深度还原焙烧-磁选工艺可以实现铁矿物的有效回收。在还原剂形成的还原气氛中, 赤泥中的铁矿物按照 Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe 的顺序逐步还原, 磁性增强, 在添加剂的作用下, 单质铁结晶质点扩散、融合长大, 间接增大了矿物中铁单体颗粒的嵌布粒度。采用焦炭作为还原剂, CaF₂ 为添加剂, 获得铁精矿全铁品位为 80.83%, 回收率达到 93.44%^[7]。

2.2 协同提取铝、铁实验

对单一提铁工艺进行优化, 在确保铁矿物回收率基础上, 通过加入新的添加剂, 促进铝矿物的溶出, 实现铁矿物和铝矿物的协同提取。

影响还原烧结实验的因素较多。主要为添加剂种类、烧结温度、烧结时间、添加剂用量、碱浸时间等。实验通过单因素条件实验和正交优化实验确定较佳水平条件, 实验流程见图 2。

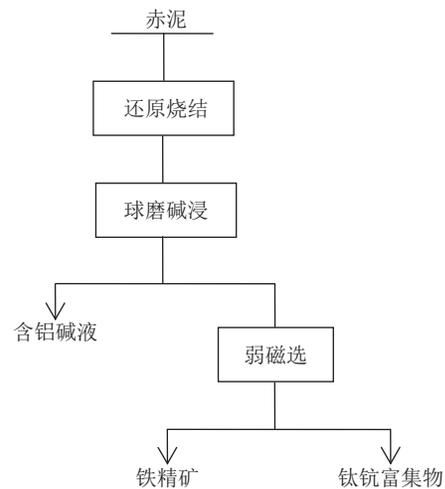


图 2 实验工艺流程
Fig.2 Flow chart of the process

2.2.1 添加剂种类实验

采用焦炭 (C) 作为还原剂, 分别尝试 Na₂CO₃、Na₂SO₄、CaF₂、CaO 等作为单一或组合添加剂, 添加效果见表 5。采用 Na₂CO₃+CaF₂+CaO 组合药剂效果较好。

表5 添加剂种类实验效果
Table 5 Test effect of additive type

序号	添加剂种类及组合	铁回收效果	铝溶出效果
1	C+CaF ₂	好	几乎无溶出
2	C+CaF ₂ +CaO	一般	几乎无溶出
3	C+CaF ₂ +Na ₂ CO ₃ +CaO	较好	好
4	C+CaF ₂ +Na ₂ SO ₄	较好	几乎无溶出
5	C+Na ₂ CO ₃ +CaO	较差	好

2.2.2 还原烧结温度实验

在还原烧结实验中，烧结温度是影响实验效果的最主要因素。设定烧结时间 60 min，还原剂焦炭用量 16%，Na₂CO₃ 用量 45%（按照饱和配方碱比 1.0 计算），CaO 用量 24%（按照饱和配方钙比 2.0 计算），CaF₂ 用量 12%，磁场强度 240 kA/m。温度区间为 600~1260℃，设定 6 个水平。实验结果见图 3。

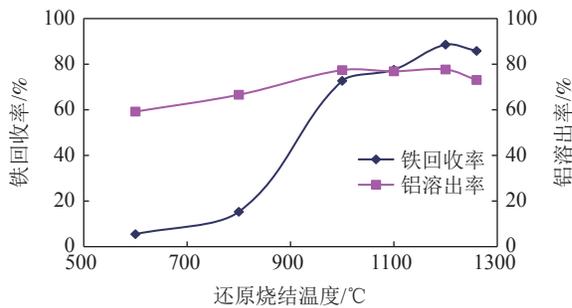


图3 烧结温度实验结果

Fig.3 Test results of sintering temperature

从图 3 看出，当烧结温度从 600℃ 提高到 1200℃，铁精矿品位、回收率及铝的浸出率呈上升趋势。当温度升高到 1260℃ 时，铝的浸出率及铁的回收率开始下降。综合考虑，烧结温度选择 1200℃。

2.2.3 还原烧结时间实验

据有关文献报道，铝硅酸盐矿物在 500~800℃ 开始分解为二氧化硅和氧化铝，超过 800℃ 后，CaO 开始与二氧化硅和氧化铝、氧化铁形成固相。为了确保赤泥中铝矿物的分解，在 500~800℃ 增加停留时间。设定烧结温度为 750℃，停留时间分别为 0 min、20 min、40 min，实验结果见表 6。

从表 6 结果可以看出，在 750℃ 保持一段时间可以提高铝溶出率，时间过长，铝溶出率降低明显，而保持时间对铁的回收影响较小。选择升温方式为：先升温至 750℃，保持 20 min，再升温

至 1200℃。在 1200℃ 进行烧结时间实验。实验结果见图 4。

表6 750℃ 烧结时间实验
Table 6 Results of 750℃ sintering time

升温方式	铁精矿品位/%	铁精矿回收率/%	铝溶出率/%
直接升温至1200℃	80.76	88.13	74.40
升温至750℃保持20 min	80.05	87.66	78.19
升温750℃保持40 min	80.80	87.41	71.28

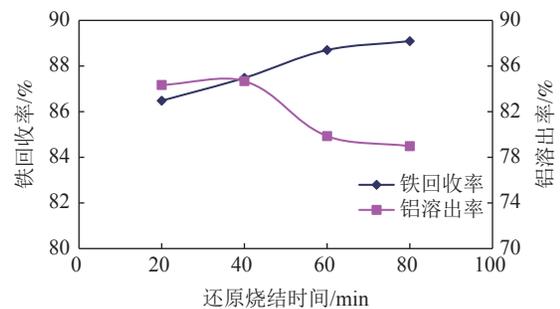


图4 烧结时间实验结果

Fig.4 Test results of sintering time

从图 4 可以看出，在 1200℃ 时，随着烧结时间的延长，铁精矿的回收率逐渐增加，铝的浸出率在时间为 40 min 后开始下降，故选择烧结时间为 40 min。

2.2.4 实验碱浸时间实验

浸出温度设定为 90℃，浸出液为 0.4%NaOH+0.16%Na₂CO₃ 水溶液，碱浸时间分别设定为 10 min、20 min、30 min、40 min，实验结果见图 5。

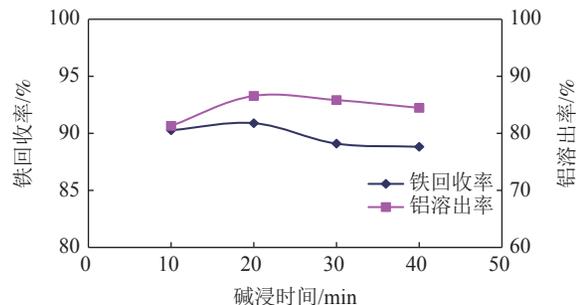


图5 碱浸时间实验结果

Fig.5 Test results of alkali leaching time

从图 5 可以看出，随着碱浸时间的延长，铁精矿的回收率略有降低，铝的浸出率先增加后减少，在 20 min 达到较佳值，故选择碱浸时间为 20 min。

2.2.5 磁选实验

对碱浸渣进行弱磁选，回收其中的铁矿物。

进行磁场强度条件实验，结果见图 6。

由图 6 可知，随着磁场强度的增大，物料中更多的磁性连生体或包裹体进入铁精矿，导致精矿品位逐渐降低，而回收率不断增大，综合考虑，选择磁场强度为 240 kA/m。

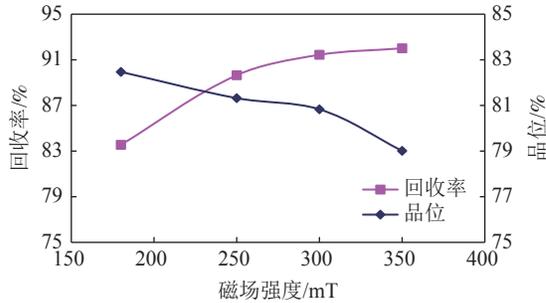


图 6 磁场强度实验结果

Fig.6 Test results of field strength of magnetic separation

2.2.6 还原烧结添加剂优化实验

实验按照四因素三水平设计，优化实验设计及实验结果见表 7。

表 7 优化实验设计及实验结果/%
Table 7 Optimized test design and test results

序号	焦炭	CaF ₂	Na ₂ CO ₃	CaO	铁精矿品位	铁回收率	铝回收率
1	4	4	15	5	68.65	57.29	14.86
2	4	8	30	15	68.35	19.31	13.65
3	4	12	45	25	23.48	5.91	28.22
4	4	16	60	35	40.82	14.74	64.90
5	8	4	30	25	59.29	75.16	79.84
6	8	8	15	35	59.86	76.65	37.76
7	8	12	60	5	69.84	45.74	69.99
8	8	16	45	15	76.75	65.12	67.77
9	12	4	45	35	55.18	69.89	30.69
10	12	8	60	25	27.23	77.58	86.80
11	12	12	15	15	78.51	88.69	44.87
12	12	16	30	5	81.10	87.51	54.79
13	16	4	60	15	40.10	89.83	85.85
14	16	8	45	5	74.61	87.73	86.54
15	16	12	30	35	71.66	82.39	43.30
16	16	16	15	25	79.02	81.43	49.83

通过正交优化分析得出，各因素对铝溶出率影响显著性依次为 Na₂CO₃>C>CaO>CaF₂，各因素对铁精矿回收率影响显著性依次为 C>Na₂CO₃>CaO>CaF₂。综合分析较优水平为：C 16%、Na₂CO₃ 60%、CaO 5%、CaF₂ 4%。在较优水平下进行验证实验，结果见表 8。

表 8 优化实验结果/%
Table 8 Optimized test results

序号	条件	C	CaF ₂	Na ₂ CO ₃	CaO	铁精矿品位	铁回收率	铝溶出率
1	验证实验	16	4	60	5	67.25	84.29	96.64
2	CaO为0%	16	4	60	0	73.97	90.27	96.28
3	CaF ₂ 为0%	16	0	60	5	54.88	73.77	96.28

CaO 和 CaF₂ 添加量较小，均不高于 5%，为了进一步验证添加这两种药剂的必要性，尝试分别不添加 CaO 和 CaF₂ 进行优化实验，实验结果见表 8。

从表 8 可以看出，不加 CaO，可以提高铁精矿的品位和回收率，对铝溶出率影响不大，除铁更充分，总体效果更好。不加 CaF₂，铁精矿品位和回收率降低明显。总体分析，选择不添加 CaO 为较佳条件。实验较佳指标为铁精矿品位 73.97%，铁精矿回收率 90.27%，铝溶出率 96.28%。

2.3 浸出及萃取实验

赤泥经过还原烧结-碱浸-磁选后得到磁选尾渣，尾渣分析结果见表 9。

表 9 尾渣多元素分析和 ICP-MS 分析结果/%
Table 9 Analysis results of multi-elements and ICP-MS of the tailings

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	CaO	Sc ₂ O ₃	REO
26.23	2.33	0.73	5.35	15.82	1.38	27.62	0.015	0.22

从表 9 可知，实验回收了赤泥中 96.28% 的 Al₂O₃ 以及 90.27% 的铁后，钪和稀土得到富集，TiO₂ 含量由 3.10% 富集到 5.35%，为后续钛、钪及稀土提取提供了便利。

设定盐酸浓度为 5 mol/L，固液比为 1:10，浸出温度为 90℃，浸出时间为 2 h，振荡频率 120 r/min，在恒温水浴振荡箱中对磁选尾渣进行浸出。钪浸出率为 91%，稀土浸出率为 89%，钛浸出率为 81%。浸出液直接高酸度萃钪，钪萃取率为 96%；对萃钪萃余液调整，萃取稀土，稀土一次萃取率达 96%，实现了钪和稀土的回收。最终获得的混合稀土氧化物纯度达到 92%，氧化钪纯度为 99%。

高酸度萃余液可与含铝碱浸液混合，用于制取聚合氯化铝铁产品。浸出尾渣粒度细、比表面积大，可应用于制取橡胶配合剂。

3 结论

(1) 赤泥中铁、铝矿物影响钪、稀土的提取提纯。通过还原烧结-碱浸-磁选工艺，可有效回收赤泥中的铁、铝矿物，并使得钛、钪、稀土等高

值元素得到富集，为后续钛、钪及稀土提取提供了便利。在较佳实验条件下，铁精矿品位 73.97%，回收率 90.27%，铝溶出率 96.28%。

(2) 磁选尾渣采用酸浸-萃取工艺，可实现钪、钛、稀土等元素的回收。高酸度萃余液与含铝碱浸液混合，可用于制取聚合氯化铝铁产品。浸出尾渣粒度细、比表面积大，可用于制取橡胶配合剂。

参考文献：

- [1] 朱晓波, 李望, 管学茂. 赤泥综合利用研究现状及分析[J]. *矿产综合利用*, 2016(1):7-10.
ZHU X B, LI W, GUAN X M. Research status and analysis of the comprehensive utilization of red mud[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2016(1):7-10.
- [2] 张成林, 王家伟, 刘华龙, 等. 赤泥脱碱技术研究现状与进展[J]. *矿产综合利用*, 2012(2): 11-14.
ZHANG C L, WANG J W, LIU H L, et al. Research status and progress of red mud dealkalization technology[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2012(2): 11-14.
- [3] 庄锦强. 高铁氧化铝赤泥中铁的回收技术对究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
ZHUANG J Q. Research on the recovery technology of iron in

high-iron alumina red mud [D]. Changsha: Central South University, 2012.

- [4] 孙道兴. 赤泥脱碱处理和有色金属钛钪提取的研究[J]. *无机盐工业*, 2008, 40(10):49-52.
SUN D X. Research on dealkalization of red mud and extraction of valuable metal titanium and scandium[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2008, 40(10):49-52.
- [5] 李建伟, 马炎, 马挺, 等. 赤泥制备免烧砖的研究现状及技术要点探讨[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):7-10.
LI J W, MA Y, MA T, et al. Research status and technical points of preparation of unburned brick by the red mud[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):7-10.
- [6] 郭庆, 陈书文, 张军红, 等. 微波强化赤泥制备 Fe-Al 基絮凝剂工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):117-121.
GUO Q, CHEN S W, ZHANG J H, et al. Study on preparation of Fe/Al-base flocculant from red mud by microwave[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):117-121.
- [7] 李爱民, 何瑞明. 低铁拜耳法赤泥熔融态深度还原除铁试验研究[J]. *矿业研究与开发*, 2018, 38(10):101-105.
LI A M, HE R M. Experimental study on the deep reduction of iron removal from the molten state of the low-iron Bayer process red mud[J]. *Mining Research and Development*, 2018, 38(10):101-105.

Experimental Study on Extraction of Aluminum and Iron from Bayer Red Mud by Deep Reduction Sintering

He Ruiming^{1,2,3}, Wang Yong^{1,2}, Li Aimin¹, Shi Wei¹, Xu Yajun¹, Zhao Yulian¹

(1. Shanxi Institute of Geological Survey, Taiyuan, Shanxi, China; 2. Shanxi Research Institute of Rock and Mineral Testing and Application, Taiyuan, Shanxi, China; 3. Taiyuan Mineral Resources Supervision and Testing Center of Ministry of Land and Resources, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: The presence of iron and aluminum in the red mud affect the leaching and extraction of scandium and rare earths. Through the analysis and testing of the Bayer process red mud, a technical plan for the reduction and sintering to recover aluminum and iron was designed, and the process of the molten deep reduction and sintering to extract aluminum and iron from the red mud was systematically studied. Under the optimum conditions, the grade of iron concentrate is 73.97%, the recovery rate is 90.27%, and the dissolution rate of aluminum is 96.28%, the aluminosilicate mineral is converted into sodium aluminate, and the sodium aluminate solution is obtained by alkali leaching, which can be used to prepare polyaluminum chloride products in the subsequent. The iron-containing complex minerals in the red mud are transformed into magnetic magnetite and elemental iron, and the iron-containing minerals are recovered by magnetic separation to realize the coordinated recovery of iron and aluminum in the red mud. The process not only weakens the adverse effect of aluminum and iron ore on the subsequent extraction of scandium, titanium and rare earth by acid leaching, but also enriches titanium, scandium and rare earth in the tailings, which is conducive to the realization of multi-element comprehensive utilization of red mud.

Keywords: Red mud; Molten state; Reduction sintering