

赤 泥

性质与利用研究

黄山秀 马名杰 李风海 编著



 煤炭工业出版社

赤泥性质与利用研究

Research on Property and
Utilization of Red Mud



李风海 编著

煤炭工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

赤泥性质与利用研究/黄山秀, 马名杰, 李风海编著. -- 北京: 煤炭工业出版社, 2015

ISBN 978 - 7 - 5020 - 4930 - 0

I. ①赤… II. ①黄… ②马… ③李… III. ①赤泥—研究
IV. ①TQ172.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 175142 号

赤泥性质与利用研究

编 著 黄山秀 马名杰 李风海

责任编辑 袁 筠

责任校对 姜惠萍

封面设计 安德馨

出版发行 煤炭工业出版社 (北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)

电 话 010 - 84657898 (总编室)

010 - 64018321 (发行部) 010 - 84657880 (读者服务部)

电子信箱 cciph612@126.com

网 址 www.cciph.com.cn

印 刷 北京建宏印刷有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 850mm × 1168mm^{1/32} 印张 4^{1/8} 字数 90 千字

版 次 2015 年 9 月第 1 版 2015 年 9 月第 1 次印刷

社内编号 7776 定价 18.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换,电话:010 - 84657880

内 容 提 要

本书介绍了赤泥的产生、危害、综合利用现状及其基本性质,研究了赤泥烧结前后特性、烧结后赤泥在水中的浸泡效果及浸碱的影响因素,探讨了赤泥浸泡后碱液吸收烟气中二氧化硫及作为型煤黏结剂的可行性。同时还研究了光催化性能的影响因素以及改性赤泥作为光催化剂的稳定性。最后对赤泥作为黏结剂在粉煤成型上的应用进行了初探,为赤泥的综合利用提供了新的途径和参照。

本书可供从事赤泥利用与研究的广大科研、生产技术人员参考,也可以作为高等院校相关专业师生的学习资料。

前 言

赤泥是氧化铝生产过程中产生的固体废渣。据有关部门统计,目前,我国赤泥的年产量已达 3×10^7 t,而赤泥整体综合利用率不到 4%,累计堆存量约为 2×10^8 t。如此大量的赤泥堆存,不仅造成土地资源、有价元素的浪费,还对环境、生态造成较大的危害。

目前,虽然对赤泥利用的研究已经有很多方向,如利用赤泥制造水处理吸附材料或者废气吸附材料,制备多孔陶粒滤料等。但大多数处理利用方式都是因为其规模小、效率低而难以形成产业化,所以只停留在实验室研究阶段,并没有得到实际的应用。对赤泥中 useful 组分的再利用,尤其是有价金属的回收,因为其工艺的复杂性导致成本较高,也没有形成规模化发展。因此,对于绝大多数的赤泥仍然采用传统堆场堆存的处理方式。

赤泥大规模资源化利用的主要方向为生产水泥、砖等建筑材料和路基材料,但在赤泥大规模资源化利用过程中仍存在重要的技术难题。赤泥用作水泥的生产原料时,如果赤泥碱含量过高,致使水泥的品质达不到既定的标准,所以限制了其在水泥生产中的大量应用。由于赤泥中含有较多的无定形铝硅酸盐物质,所以它们在水泥水化过程中会生成氢氧化钙而产生胶凝性,使水泥的耐久性降低。赤泥用作生产建筑砖时由于碱含量较高,烧制的建筑砖中的游离碱随环境温度的变化和湿度的增加,将逐渐由砖内部向表面析出,最终会在砖砌体表面出现白色“返碱”现象,导致建筑质量下降。“返碱”还会导致烧结砖的结构松散,强度

降低，与表面装饰层分离，从而严重影响建筑的耐久性和美观性。使用赤泥生产路基材料时，也会因游离碱的逐步析出恶化道路周围的生态环境。

因此，赤泥脱碱是其综合利用的技术瓶颈。解决赤泥脱碱问题，对赤泥大规模资源化利用有非常重要的意义。

此外，赤泥中含有的 Fe、Al、Ti 氧化物和少量 Si、Ca、Na 氧化物都是常见的通过紫外光催化降解染料有机废水的催化剂。这样，既充分利用了赤泥，又使染料有机废水得到了处理，真正达到了以废治废的目的。因此，将赤泥大规模应用于环境修复，利用表面改性技术和紫外光催化技术处理有机废水，对赤泥的资源化利用和有机废水的处理有着重要的意义。

本书主要介绍了以下几方面的内容：

1. 赤泥的背景

主要从赤泥的产生、危害、综合利用现状、赤泥脱碱及拜耳法赤泥催化应用的研究现状等几个方面来介绍。

2. 赤泥脱碱及其碱液在烟气脱硫中的应用

以河南登封中美铝业产生的拜耳法赤泥为研究对象，着重探索了烧结前后赤泥的特性、烧结后赤泥在水中的浸碱效果及浸碱的影响因素，并利用赤泥碱液与 SO_2 的水溶液进行中和计算，以期达到既能脱除赤泥中的碱，又能合理利用碱液吸收烟气中 SO_2 的目的。

3. 改性拜耳法赤泥通过紫外光催化对染料有机废水降解的应用研究

以河南洛阳香江万基铝业产生的拜耳法赤泥为研究对象，利用改性拜耳法赤泥，在紫外光催化作用下，达到降解有机废水（用甲基橙溶液模拟有机废水）的目的。通过分析赤泥改性条件，即固液比、浸泡酸浓度、浸泡温度和浸泡时间对甲基橙溶液

的降解效果，确定最佳改性条件。同时，借用多种分析测试手段对赤泥在水中的浸泡机理进行了研究。

4. 赤泥作为型煤黏结剂的应用初探

在本书的试验条件下，赤泥作为低变质程度烟煤制取气化型煤的黏结剂效果不佳，有必要进一步深入研究赤泥结合其他黏结剂作为低变质程度烟煤黏结剂或其他煤种黏结剂的可行性。

本书第1、5、6章由黄山秀执笔，其余各章由马名杰执笔。全书由李风海校核，书中实验部分由黄山秀、刘素珍、王冠宇完成，因时间仓促，水平有限，书中错误之处在所难免，感谢读者批评指正。

编 者

2015年8月于河南理工大学

目 次

1 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 赤泥的综合利用现状	8
1.3 赤泥脱碱研究现状	17
1.4 拜耳法赤泥催化应用研究现状	22
2 拜耳法赤泥的物理化学性能研究	26
2.1 赤泥原料及样品制备	26
2.2 实验装置及参数	26
2.3 矿物组成	28
2.4 化学组成	29
2.5 粒度和比表面积分析	30
2.6 微观形貌分析	31
2.7 碱性特征分析	32
3 赤泥烧结特性及对赤泥中碱浸出的影响研究	35
3.1 赤泥的烧结	35
3.2 赤泥烧结特性	37
3.3 烧结温度对赤泥中碱浸出的影响	45

4	赤泥浸碱影响因素及规律分析	53
4.1	赤泥浸碱影响因素研究	53
4.2	赤泥浸碱机理分析	60
5	赤泥浸碱液在烟气脱硫中的应用	69
5.1	赤泥浸碱液中氢氧化钠含量的计算	69
5.2	赤泥浸碱液吸收 SO_2 的能力	72
6	改性赤泥光催化及物理化学性能研究	77
6.1	改性赤泥的制备	77
6.2	光催化活性测定方法	79
6.3	研究结果及分析	79
6.4	改性前后赤泥的物理化学性能分析	83
7	甲基橙溶液光催化降解的影响因素研究	92
7.1	光照时间影响	92
7.2	甲基橙溶液初始 pH 的影响	92
7.3	光照强度的影响	95
7.4	改性赤泥用量的影响	96
7.5	改性赤泥存放时间的影响	98
7.6	改性赤泥循环次数的影响	99
7.7	遮蔽与日光催化结果分析	100
8	赤泥作为型煤黏结剂的应用初探	104
8.1	型煤成型及煤样	104
8.2	黏结剂的选择	105

8.3 试验方案	106
8.4 型煤强度分析	107
8.5 型煤黏结特性分析	109
参考文献.....	114

1 绪 论

1.1 概述

1.1.1 赤泥的产生

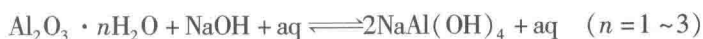
赤泥是氧化铝生产过程中，铝土矿经过各种物理化学作用提取氧化铝后排出的固体废渣，因含有大量的铁而呈红色，故此得名。赤泥的产生量和成分因铝土矿的品位和氧化铝生产工艺的不同而异，每生产 1 t 的氧化铝就有 0.5 ~ 2.0 t 的赤泥产生。目前，生产氧化铝的方法主要有酸法、碱法、酸碱联合法和热法等。由于技术和经济方面的原因，有些方法已经被淘汰，有些还处于试验研究阶段。氧化铝属于两性氧化物，既能溶于酸，又能溶于碱，因酸法在生产过程中具有强烈的腐蚀性，所以目前工业上主要采用碱法生产。碱法生产氧化铝主要是利用碱（ Na_2CO_3 或 NaOH ）溶液和氧化铝反应制成铝酸钠溶液，铝土矿中大部分的二氧化硅、铁和钛等杂质进入到固体残渣（赤泥）中。经固液分离，对液体进行净化处理，可以分解、析出氧化铝；固液分离后的赤泥经反复洗涤后作为固体废弃物排放到堆场堆存。碱法又分为拜耳法、烧结法和联合法，相应可产生三种不同类型的赤泥。

1. 拜耳法赤泥

拜耳法生产氧化铝是由 K · J · 拜耳在 1889—1892 年提出的。最初的拜耳法由两个过程组成。一是铝酸钠溶液的晶种分解过程。氧化钠和氧化铝摩尔比为 1.8 的铝酸钠溶液在常温下，只要添加氢氧化铝作为晶种，并不断搅拌，溶液中的铝酸钠便可以

转化为氢氧化铝而逐渐析出，直到溶液中的氧化钠和氧化铝摩尔比提高到 6 为止。二是利用种分母液溶出铝土矿的过程。在上一过程中析出的氢氧化铝溶液，在加热时又可以溶出铝土矿中的氧化铝水合物。

其实质就是如下反应在不同的条件下交替进行：



它是在一定的温度和高压条件下，以 NaOH 溶液溶出铝土矿，使其中的氧化铝水合物按上式反应向右进行得到铝酸钠溶液。溶出铝土矿后，形成赤泥和铝酸钠的混合浆液，浆液经过稀释沉降或过滤使赤泥和铝酸钠溶液彻底分离，分离后从铝酸钠溶液中生产出氧化铝。赤泥需多次洗涤才能降低氧化钠和氧化铝的损失，然后经过沉降压滤所得的滤渣即为常见的拜耳法赤泥。

拜耳法主要用于低硅铝土矿处理，特别是在三水铝石型铝土矿处理时，流程简单，作业方便，产品质量高，经济效益大。目前，全世界生产的氧化铝和氢氧化铝，有 90% 以上是采用拜耳法生产的。拜耳法赤泥粒度较细，化学成分中 Al_2O_3 含量较高， SiO_2 和 CaO 含量较低，主要由水化石榴石、水合硅铝酸盐以及霞石组成。

2. 烧结法赤泥

早在拜耳法提出之前，法国人勒·萨特里于 1858 年就提出了碳酸钠烧结法，但是由于其成品氧化铝质量差，流程复杂且耗能大，所以此方法在拜耳法问世后就被淘汰了。后来人们也研究了几种烧结法，但目前用在工业上的只有碱石灰烧结法，即通常所说的烧结法。

烧结法是由碱、石灰和铝土矿组成的炉料经过烧结，使炉料中的氧化物在回转窑中于 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下烧结转变为铝酸钠、铁酸钠、原硅酸钙和钛酸钙，用水或稀碱液溶出时，铝酸钠

进入溶液，铁酸钠水解为 NaOH 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀，而难溶性原硅酸钙和钛酸钙转入滤渣中被排出，得到的铝酸钠溶液经过净化精制，通入 CO_2 进行碳酸化分解，便能析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。碳分母液（碳酸化分解后的溶液，其主要成分为 Na_2CO_3 ）经蒸发浓缩后返回配料烧结，循环使用。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经过焙烧即为产品 Al_2O_3 ，而排出的滤渣即为烧结法赤泥。烧结法生产氧化铝的工艺流程如图 1-1 所示。

由于烧结法与拜耳法生产氧化铝所用原料铝土矿品位的不同，烧结法赤泥经高温焙烧，含有大量的硅酸二钙，相应的，氧化钙和氧化硅含量也比较多，并且由于硅酸二钙的难磨性，烧结法赤泥粒度较粗。

3. 联合法赤泥

烧结-拜耳联合法可以分为并联、串联以及混联三种基本流程，该法不仅可以扬长避短，而且可提高流程中系统工艺和设备达到最佳化的可能性。但是，联合法较适宜处理铝硅比值为 5~7 的铝土矿，且流程比较复杂，只有当生产规模较大时，采用联合法才是可行的和有利的。而且各种联合法都应以拜耳法为主，才能取得更好的经济效益。由于其生产工艺的特点，联合法赤泥同时具有拜耳法赤泥和烧结法赤泥的性质。

从赤泥的生产工艺和过程来比较拜耳法赤泥、烧结法赤泥和联合法赤泥的特性：烧结法赤泥和联合法赤泥都是经过高温反应生成的不可溶矿物和溶出过程中的水解、水化产物的衍生物以及二次副反应生成的新生矿物；相对来说，拜耳法赤泥则是铝土矿和苛性碱、石灰经过高压，氢氧化铝溶出后产生的废渣，主要组成矿物是水化石榴石、钙霞石、钙钛矿、一水硬铝石以及方解石等，其中的氧化铁、氧化铝以及氧化钠含量都比较大，灼碱、氧化钙和氧化硅的含量相对较小。

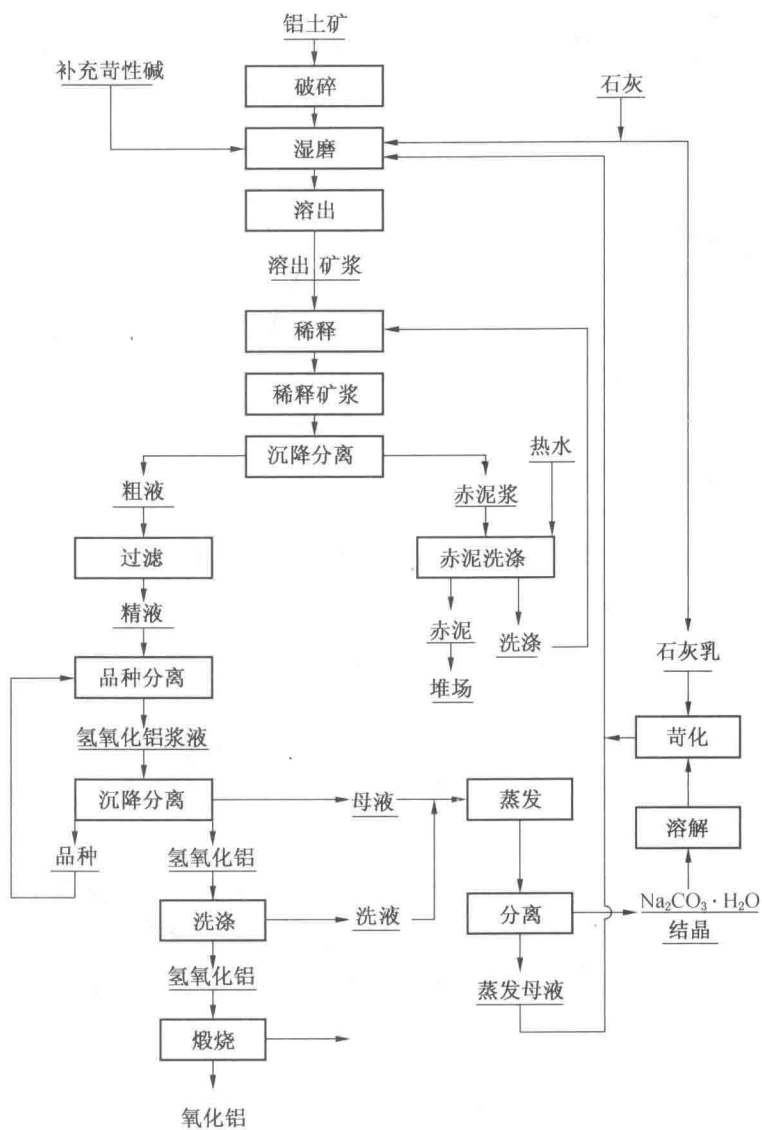


图 1-1 烧结法生产氧化铝工艺流程图

目前,因矿石资源不同,国内上述三种工艺路线并存。

1.1.2 赤泥的危害

我国是氧化铝生产大国,据中国钢铁现货网有关报告显示,2014 年世界氧化铝总产量达 1.04×10^8 t 以上,而我国全年氧化铝生产量为 4.71×10^7 t,占世界总量的 45.23%,消费量占全球总消费量的 51.46%,已经成为世界最大的冶金级氧化铝生产与消费大国。随着氧化铝工业的发展和铝土矿品位的降低,赤泥的产生量越来越大。据统计,自 1888 年铝的工业化生产以来,全球铝工业排放的赤泥已超过 4.5×10^9 t,现在每年的排放量都在 1.7×10^8 t 以上。目前全球只有约 10% 的赤泥被综合利用,而我国整体利用率还不到 4%。如此大量的赤泥,不仅增加了企业生产氧化铝和处理赤泥的成本,还造成极大的环境压力。

赤泥属于一般固体废渣,其 pH 很高,为 10.3 ~ 11.3,氟化物含量为 4.9 ~ 8.6 mg/L。赤泥附液 pH 大于 12.5,按照污水综合排放划分,属于超标废水。因此,赤泥(赤泥附液)属于有害废渣(强碱性土)。这些废液如果长期地堆存会渗透到地下,污染水资源以及使周围土壤碱化。随着社会对环境保护的不断重视,人们日益关注赤泥堆放给环境带来的危害。赤泥对环境的影响主要表现在以下几方面:

1. 土地和农田的占用

目前,我国每年在生产氧化铝的过程中约产生 2×10^7 t 赤泥,主要以筑坝堆存的方式处理这些赤泥。筑坝堆存不仅占用大面积土地和农田,还需要投入大量的建设和日常维护管理费用。据统计,用于堆放赤泥的土地费用占 Al_2O_3 产值的 1% ~ 2%。

2. 空气污染

赤泥的粒度因生产工艺的不同有很大的差异。当赤泥脱水风化后,表层的黏结性变差,容易引起粉尘污染。干燥的赤泥易形

成飘尘，造成细颗粒物（PM_{2.5}）浓度增加，赤泥的有害元素中大于2 μm 的沉积在鼻咽区，小于2 μm 的沉积在支气管和肺泡区，被血液吸收，输送到人体各个器官，对人类和动物的健康危害极大。而且由于风蚀扬尘的影响，赤泥会降低贮灰场的能见度，造成严重污染，破坏生态环境。但在生产运行期，由于堆放场表层一直在排放赤泥浆液，湿度较大，不会引起粉尘污染。

3. 对建筑物表面、土壤的影响

赤泥呈碱性，在潮湿空气中赤泥对建筑物表面有侵蚀性，降落地面的悬浮微粒则使土壤碱性化，污染土壤表面，影响种植及放牧。赤泥及其附液对地下的黏土层具有极强的盐碱化作用，可改变地下黏土层的结构和化学成分。土壤的强度碱化，会扰乱植物根系正常的生理活动，影响植物对养分的吸收，大多数植物都不适宜在赤泥堆放过的土壤中生存。因此，赤泥堆存过的土壤基本不可能被复垦和种植植物。

4. 地下水污染

赤泥对水体的污染主要表现为：一是直接排灰入水体，形成沉淀物、悬浮物、可溶物等，造成污染；二是赤泥淋滤液下渗，引起地下水体的水质硬度增加，砷、铬等元素严重污染水体。赤泥堆场下游的地下水是受赤泥影响的主要对象。赤泥及其附液的含碱量均很高，在未采取防渗措施的赤泥堆放场附近，高碱度的污水渗入地下或进入地表水，使水体 pH 升高，会出现地下水总硬度及 pH 升高，超过地下水Ⅲ类水质标准的现象，地下水总硬度最高接近 1600 mg/L（超标 2.53 倍），pH 达 11.2（标准为 6.5~8.5）。赤泥中所含的氟化物也是造成水体污染的主要污染物质之一。氟化物来自氧化铝生产所需的原料中，在一些一体化设备中，氟化物也跟随赤泥被堆放到堆放场地里。同时，由于

pH 的高低常常影响水中化合物的化学性质和毒性，因此随着水体的流动，还会造成更为严重的水污染。一般认为公共水源碱含量的适合范围为 30 ~ 400 mg/L，饮用水中氟化物的含量标准为 0.5 ~ 1.0 mg/L，而赤泥附液的碱度高达 26348 mg/L，浸出液的 pH 为 12.1 ~ 13.0，氟化物含量为 11.5 ~ 26.7 mg/L。当赤泥中污染元素在水中聚集到一定程度时，水体便具有了毒性。

5. 赤泥的放射性

由于原矿中所含矿物质成分的原因，部分赤泥含有镭、钋等放射性物质及有毒物质，会对堆放场附近的人和动物产生危害，也会对环境造成放射性危害。

赤泥堆放过程中，其表面往往会形成一层白“霜”，而这层“霜”即为从赤泥中析出的可溶性碱。由于氧化铝生产过程中加入了苛性钠，赤泥中存在的氢氧化物、碳酸盐、铝酸盐等使其具有很高的碱性。以未除“霜”的赤泥作建材时，必须减少原料中赤泥的配比才能保证建材的质量，因而使得大量赤泥不能得到有效利用。

随着土地资源的日趋紧张，赤泥产出量日益增加，人们对环境保护的意识不断增强，最大限度地提高和改善赤泥的综合利用，降低赤泥危害，已迫在眉睫。因此，有效解决赤泥堆存量、碱性大的问题已经成为目前亟待解决的两个重要课题。工信部“十二五”规划指出，要以赤泥低成本脱碱后综合利用为重点，拓展赤泥综合利用新途径，重点研发赤泥预处理和深度综合利用共性关键技术，有效提高赤泥利用规模和综合利用率。到 2015 年，综合利用率要提高到 20%，中国铝业广西分公司在制定工作方案时提出，将在“十二五”期间加大对赤泥的研究力度，以实现赤泥最大程度的综合利用，达到“零排放”的目标，将赤泥“吃干榨尽”。