

赤泥综合利用及其放射性调控技术初探

黄迎超^{1,2}, 王 宁¹, 万 军³,
林 剑¹, 刘邦煜^{1,2}, 顾汉念^{1,2}, 李和平¹, 田元江¹

1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 贵州省建筑材料科研设计院, 贵阳 550007

摘 要:赤泥是氧化铝生产过程中的工业废弃物, 目前尚没有对其进行大规模利用的成熟技术。本文通过对赤泥综合利用研究现状及发展趋势的调研和分析, 指出最有希望能充分利用赤泥的领域是建筑材料行业, 但高放射性是制约其在此领域应用的技术瓶颈。贵州某铝厂赤泥的放射性、物质组成和化学成分分析结果表明, 赤泥的放射性主要由原料铝土矿带入, 在氧化铝生产过程中逐步富集而成。在此结果上, 提出了降低赤泥放射性的一种可行途径: 采用重选、磁选、电选、浮选将含放射性元素从赤泥中分离殆尽。

关 键 词:赤泥; 环境矿物学; 放射性; 建筑材料; 铝土矿

中图分类号: T579 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2009)02-0128-03

Comprehensive Utilization of Red Mud and Control Techniques of Radioactive Issues

HUANG Ying-chao^{1,2}, WANG Ning¹, WAN Jun³, LIN Jian¹, LIU Bang-yu^{1,2},
GU Han-nian^{1,2}, LI He-ping¹, TIAN Yuan-jiang¹

1. Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guizhou Institute of Building Materials Scientific Research & Design, Guiyang 550007, China

Abstract: Red mud is a type of solid waste generated during alumina production from bauxite. How to dispose and utilize red mud in a large-scale is yet a question with no satisfied answer. This paper reviewed the development and the trend of red mud disposal and utilization, and proposed that the most feasible way to utilize red mud is in the building material field. However, high radioactivity restricts red mud from large-scale application in this field. Chemical composition, mineral composition, and radioactivity analyses for red mud of a Guizhou aluminum plant implied that radioactivity of red mud mainly derived from bauxite and enriched during alumina production. By the end, we proposed a possible way to reduce radioactive by surface modification, gravity selection, electromagnetic selection, and electrostatic separation to isolate radioactive components.

Key words: Red mud; Environment mineralogy; Radioactive; Building material; Bauxite

工业废弃物的处置与资源化利用是环境科学的热点之一, 利用环境矿物学的理论研究废弃物的物质组成与利用途径是一种有效的方法, 并已取得显著成果^[1]。赤泥是氧化铝生产过程中的工业固体废

物, 一般每生产 1 t 氧化铝就产生 1.0 ~ 1.4 t 赤泥, 具有强碱性和高放射性两个特点。根据氧化铝生产的不同工艺, 赤泥分为拜尔法和烧结法两种不同类型。铝土矿中铝含量高的, 采用拜尔法炼铝, 所产生

收稿日期: 2008-07-23 收到, 09-26 改回

基金项目: 贵阳市科技计划项目; 固体废物处理与资源化省部共建教育部重点实验室基金项目

第一作者简介: 黄迎超(1982—), 男, 硕士研究生, 专业方向: 矿物材料能源化工。

通讯作者: 王宁(1964—), 男, 博士, 副研究员, 从事环境矿物学研究。E-mail: nwang@vip.gyig.ac.cn.

的赤泥称拜尔法赤泥;铝土矿中铝含量低的,用烧结法炼铝,所产生的赤泥称为烧结法赤泥^[2]。目前赤泥的处置方法主要在堆场长期堆放。赤泥堆场的建设在山区可利用山谷、深坑等地形,以深坑堆放;沿海地区用管道直接输入深海,自然沉积于海底^[3,4]。以上方法都要占用大量土地,且赤泥中的化学成分入渗土壤,造成土地碱化、地下水污染等生态环境问题。

赤泥的综合利用,虽然有许多人进行过研究,诸如用于建筑材料领域用作建筑添加剂,也有用于生产硫酸盐水泥砖、瓷砖、绝缘砖、微孔硅酸钙等建筑材料^[5~7];因地制宜,根据铝厂所处的地理条件进行土地填充和开垦荒地,用赤泥填充采石场、铺筑路基、修建河坝、中和酸性土壤等^[6,7];利用赤泥制备无机化学材料、净水吸附剂等^[8];回收赤泥中所含的 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 、 CaO 等氧化物,以及含有微量元素 K、Mg、Ni、Zr、Sc、REE、放射性元素等金属元素^[9,10]。但是上述方法多停留在实验室研究阶段,均未实现规模化利用。目前,赤泥利用率不足 10%,国内累计堆存量超过 5000 万 t。

目前,能够完全处置赤泥的最大领域是建筑材料行业,但高放射性是制约应用的难题。本文通过赤泥放射性调控技术的初步研究,探讨大规模处置赤泥的应用途径。

1 赤泥中放射性成因分析

贵州某厂排放的赤泥 80% 为拜尔法赤泥,20% 为烧结法赤泥。但随着对低品位铝土矿的利用和资源综合利用程度的提高,一部分拜尔法赤泥被用作烧结法氧化铝生产的配料,使烧结法赤泥的比重逐渐增大。估计 2008 年生产氧化铝 120 万 t,相应的赤泥年排放量为 138 万 t,其中拜尔法赤泥和烧结法赤泥各 69 万 t。

该厂用管道将 40% 左右的赤泥湿渣加水调浆后输送至赤泥坝区储存。近年来堆场已基本填满,累计存量超过 1000 万 t。这些放射性和高碱赤泥已成为贵阳市堆存量最大的固体废物。2006 年扩容的堆场容量也将在 3 年内用尽。该厂地处喀斯特地貌区,寻找新的堆场难度较大。

该厂赤泥碱性高,拜尔法赤泥的 pH 值为 10.84~12.00,以 CaCO_3 计总碱度为 5188~5190,烧结法赤泥的 pH 值为 12.00,以 CaCO_3 计总碱度 2300。化学成分见表 1。

1.1 赤泥放射性分析

世界各国对建筑材料的放射性比活度都有严格

要求。我国“建筑材料放射性核素限量”(GB6566-2001)规定,建筑主体材料中天然放射性核素 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 和 ^{40}K 的放射性比活度同时满足内照射指数 $I_{\text{Ra}} \leq 1.0$ 和外照射指数 $I_{\text{r}} \leq 1.0$ 时,其产销与使用范围不受限制;装修材料中天然放射性核素 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 和 ^{40}K 的放射性比活度同时满足内照射指数 $I_{\text{Ra}} \leq 1.0$ 和外照射指数 $I_{\text{r}} \leq 1.3$ 要求的为 A 类装修材料;A 类装修材料产销与使用范围不受限制。

贵州某厂不同时期排放的拜尔法赤泥放射性比活度分析结果见表 2。由表 2 数据可见,该厂拜尔法赤泥放射性比活度明显超过国家建筑材料要求。

表 1 贵州某铝厂赤泥化学成分

Table 1 Chemical composition of red mud in Guizhou Plant

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	TiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	其他
拜尔法赤泥	13.51	24.35	24.35	6.08	5.08	5.0	10.54	11.88
烧结法赤泥	17.21	36.84	6.83	9.72	4.35	3.05	10.75	11.25

表 2 贵州某厂拜尔法赤泥放射性比活度

Table 2 Radioactivity of the Bayer process in Guizhou Plant red mud

	C _{Ra} /Bq·kg ⁻¹	C _{Th} /Bq·kg ⁻¹	C _K /Bq·kg ⁻¹	内照射 指数 I _{Ra}	外照射 指数 I _r
新排赤泥	203.0	455.7	/	1.0	2.3
干排赤泥	302.0	379.2	/	1.5	2.3
八年赤泥	190.6	404.5	139.8	1.0	2.1
建筑主体材料	/	/	/	≤1.0	≤1.0
A 类装修材料	/	/	/	≤1.0	≤1.3

注：“建筑材料放射性核素限量”GB6566-2001

1.2 赤泥放射性成因

铝土矿通常所含 U、Th 等放射性元素赋存于锆石和独居石中。锆石理论含量为 ZrO_2 67.2%, SiO_2 32.8%, 通常含有 0.5%~4% HfO_2 、0.35% Fe_2O_3 、0.05%~4% CaO 和少量 REE、Nb、Ta、Th、U 等元素。独居石 (REPO_4) 是含轻稀土元素的磷酸盐矿物,除含 Th、U 外,尚含有 ZrO_2 、 SiO_2 等杂质,其主要组成为: RE_2O_3 约 60%, ThO_2 约 12%, UO_3 和微量 Ra (0.1%~0.3%); 硬度 5.0~5.5, 密度 4.6~5.4 g/cm³。在氧化铝生产过程中,90% 以上的放射性元素富集到赤泥中,是赤泥中放射性普遍偏高的根本原因。贵州产出的铝土矿中,稀土元素含量约 0.1%, U、Th 含量 < 0.01%, K_2O < 1%, 锆石 (以 ZrO_2 计) 0.15%, 独居石 (REPO_4) 约 0.45%。

贵州某铝厂氧化铝生产过程的矿物组成分析结果如表3所示。由表3可见,赤泥的主要矿物组成可分为氧化铝生产过程中的新生成产物、部分反应残留物和原矿残留。其中放射性元素主要赋存于独居石和锆石中,这两种矿物在氧化铝生产过程中没有变化,残留于赤泥中。

表3 贵州某铝厂拜耳法赤泥中矿物组成、来源及含量

Table 3 Mineral composition, source and contents of the Bayer process in Guizhou Plant red mud				
来源	矿物名称	含量(%)	比重	硬度
拜耳法过程中生成产物	羟基方钠石		2.6	<4
	水合铝硅酸钠	合计约25	2.6	<4
	水合铝硅酸钙		2.6	<4
	方解石、白云石	3	2.7	2~3
	三水铝石	<1	2.4	<4
	水化石榴子石	约50	<3.5	<6
	水合铝酸三钙	约1	2.5	<4
原矿部分反应残留物	钙钛矿	约6	4.0	5.5
	石英	<1	2.4~2.6	6~7
	伊利石、电气石、白云母等	约3	2~3	2~3
	一水硬铝石	约5	3.4	~6
原矿残留	锐钛矿	约6	4.0	5.5
	锆石	<1	4.4~4.7	7.5
	赤铁矿	约4	4.9~5.3	5.5
	独居石	<1	4.6~5.4	5
	磁铁矿	<1	5.2	5.5~6
	褐铁矿	<1	3.3~4	1~4

分析者:中国科学院地球化学研究所

2 赤泥综合利用途径

含放射性的锆石和独居石在拜耳法冶炼过程以原矿形式存在于赤泥中,是导致高放射性的主要原因。因此分离出锆石和独居石可降低赤泥的放射性。

通过对赤泥的矿物物相分析,根据不同矿物的物性差异,我们提出利用重选、磁选和添加表面活性剂,将赤泥中的锆石和独居石分离,降低其放射性,以应用于建材领域。

具体步骤:1)浮选:添加表面活性剂,分离富集粘土类矿物和铝硅酸钠(钙)盐、云母和方解石等轻组分;2)重选:根据比重将含大量的一水硬铝石的水化石榴子石重组分分离;3)电磁分离:磁选分离赤铁矿和磁铁矿;4)静电分离:将钙钛矿与锆石、独居石分离。

3 结 论

赤泥的综合利用应着眼于废物处理量大、产品附加值与技术含量高、兼具环境效益与经济效益、有

示范带动效应的深层次利用途径,将赤泥用于建筑材料领域有着广阔的市场和良好的前景。

当前赤泥高放射性严重制约赤泥在建筑材料领域的大规模应用。我们提出采用重力分析、磁选筛选、添加表面活性剂等方法将放射性元素富集的锆石、独居石等矿物分离出来,是降低赤泥放射性的一种可行途径,将大力推进赤泥在建筑材料领域中的应用。

参考文献 (References) :

[1] 李惠文,王宁,陈业材,田元江. 棕刚玉烟尘回收的环境意义及其矿物学研究[J]. 岩石矿物学杂志,1999,18(4):348—356.
Li Huiwen, Wang Ning, Chen Yecai, Tian Yuanjiang. The environmental significance of the removal of conundum dusts and mineralogical study of such dusts [J]. Acta Petrologica et Minerakogica, 1999,18(4):348—356. (in Chinese with English abstract)

[2] Hind A R, Bhargava S K, Grocott S C, The surface chemistry of Bayer process solids: a review, [J]. Colloids Surf. A: Physicochem[J]. Eng. Aspects,1999,146:359—374.

[3] Mymrin V A, Vazquez-Vaamonde A J. Red mud of aluminium production waste as basic component of new construction materials[J] Waste Manage. Res.,2001,19:465—469.

[4] Paramguru R K, Rath P C, Misra V N, Trends in red mud utilization-a review [J]. Min. Process. Extr. Metall. Rev., 2005:26 (1): 1 - 29.

[5] J Somlai V,Jobb ágy,Cs N émeth,Z Gorj án ácz,N K áv ási, T Kov ács. Radiation dose from coal slag used as building material in the ransdanubian region of Hungary, [J]. Radiat. Prot. Dosimetry,2006,118:2—87.

[6] Galarraga R A,Carneiro R R,Keane R E,Nguyen G. CVG bauxilum red mud neutralization [J]. Light Metals, 2002: 133—137.

[7] Martinent Catalot V, Lamerant J M, Tilmant G, Bacou M S, Ambrosi J P. Bauxaline: A new product for various applications of Bayer process red mud [J]. Light. Metals, 2002: 125—131.

[8] Genc Fuhrman H, Tjell J C, McConchie D. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud [J]. Environ. Sci. Technol.,2004, 38:2428—2434.

[9] 米什拉 B,王中明,李长根. 从赤泥中回收有价值产品[J]. 国外金属矿选矿,2003,40(7):38 - 44.
Mishila B, Wang Zhongming, Li Changgen. Recovery valuable material from red mud [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2003,40(7):38—44. (in Chinese)

[10] Lambrini V. Tsakanika, Maria Th. Ochsenkuhn, Petropoulou, Leonidas N. Mendrinou. Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC [J]. Anal. Bioanal. Chem., 2004, 379: 796—802.