

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2021.09.020

赤泥的脱碱及钠硅肥化研究

朱炳桥¹, 谢刚^{1,2,3}, 俞小花¹, 王祖旭^{2,3}, 田林^{2,3}

- (1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093;
2. 共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 昆明 650503;
3. 昆明冶金研究院有限公司, 昆明 650503)

摘要:为解决拜耳法赤泥附碱带来的碱污染环境,从两种赤泥脱碱工艺:加入脱碱剂(CaO)的常压石灰脱碱法和加入草酸的酸浸脱碱法,以及赤泥附碱钠硅肥化应用路线进行研究,充分利用赤泥附碱加入气相法白炭黑进行快速反应形成钠硅肥,并以赤泥为载体得到具有土壤改良和增效的硅肥产品。得到的最佳实验条件分别为:在常压石灰脱碱法中,液固比(L/S)为4、反应温度85℃、反应时间3.5h、CaO/Na₂O摩尔比为4时,Na₂O可由原赤泥中的6.29%降到4.31%;在酸浸脱碱法中,液固比(L/S)为4、反应温度80℃、反应时间40min、H₂C₂O₄/Na₂O摩尔比为2的条件下,Na₂O可由原赤泥中的6.29%降到2.53%;赤泥钠硅肥化研究中,与游离氧化钠等量的气相法白炭黑用量是最佳的用量,使之快速反应形成硅酸钠,以赤泥为载体的硅酸钠是良好的钠硅肥。通过对比发现,对拜耳法赤泥脱碱来讲,加入草酸的酸浸脱碱法效果更好;赤泥钠硅肥化研究中,与游离氧化钠等量的气相法白炭黑用量是最佳的用量,可更好地应用于土壤化。

关键词:赤泥;脱碱;气相法白炭黑;钠硅肥

中图分类号:X758

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2021)09-0138-07

Study on Application Process of Dealkalization of Red Mud

ZHU Bingqiao¹, XIE Gang^{1,2,3}, YU Xiaohua¹, WANG Zuxu^{2,3}, TIAN Lin^{1,2,3}

- (1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory of Common Associated Non-ferrous Metal Resources Pressure Hydrometallurgy Technology, Kunming 650503, China;
3. Kunming Metallurgical Research Institute Co., Ltd., Kunming 650503, China)

Abstract: In order to solve the problem of alkali pollution caused by alkali in red mud of Bayer process. In this paper, two kinds of red mud dealkalization processes were studied: atmospheric pressure lime dealkalization with CaO, acid leaching dealkalization with oxalic acid, and application route of red mud with sodium silicon fertilizer. Red mud with sodium silicon fertilizer was formed by rapid reaction of red mud with alkali and fumed silica, and red mud was used as carrier to obtain silicon fertilizer products with soil improvement and efficiency. The optimum experimental conditions are as follows: in the atmospheric lime dealkalization process, when the liquid-solid ratio (L/s) is 4, the reaction temperature is 85℃, the reaction time is 3.5h, and the CaO/Na₂O molar ratio is 4, Na₂O

收稿日期:2020-12-26

基金项目:云南省科技计划重点项目(2016FA055);云南省科技人才和平台计划项目(2017HA012)

Fund: Supported by Key Projects of Science and Technology Plan of Yunnan Province (2016FA055); Science and Technology Talents and Platform Plan of Yunnan Province (2017HA012)

作者简介:朱炳桥(1996—),在读硕士研究生,主要从事赤泥回收利用研究。

通信作者:谢刚(1961—),教授,博导,主要从事有色金属湿法冶金研究。

引用格式:朱炳桥,谢刚,俞小花,等.赤泥的脱碱及钠硅肥化研究[J].有色金属工程,2021,11(9):138-144.

ZHU Bingqiao, XIE Gang, YU Xiaohua, et al. Study on Application Process of Dealkalization of Red Mud[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(9): 138-144.

can be reduced from 6.29% in the original red mud to 4.31%; in the acid leaching dealcalization process, the liquid-solid ratio(L/s) is 4, the reaction temperature is 80 ℃, the reaction time is 40 min, When the mole ratio of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{O}$ is 2, Na_2O can be reduced from 6.29% in the original red mud to 2.53%. In the study of sodium silicon fertilizer of red mud, the amount of fumed silica with the same amount as free sodium oxide is the best amount to make it react quickly to form sodium silicate. Sodium silicate with red mud as carrier is a good sodium silicon fertilizer. Through comparison, it is found that the acid leaching method with oxalic acid is better for Bayer red mud dealcalization; in the study of red mud sodium silicon fertilizer, the amount of fumed silica with the same amount as free sodium oxide is the best amount, which can be better applied to soil treatment.

Key words: red mud; dealcalization; fumed silica; sodium silicon fertilizer

中国作为世界第一氧化铝生产国,每年排放的赤泥高达上亿 t^[1]。截至 2018 年底,赤泥全球储量已经超过 40 亿 t,其中我国累计堆存的赤泥也已经用亿 t 来记。然而赤泥的综合利用率很低,仅为 5.24%。大量堆存的赤泥不仅占用土地、浪费资源,而且会造成环境污染,带来安全隐患。因此,对赤泥进行综合利用是解决以上问题的重中之重,同时也有利于提高我国铝工业的可持续发展。赤泥从其产生、干燥直至堆放,其所含碱液是污染的一个重要问题,因其高含碱量对土壤和地下水体都有较大污染^[2]。赤泥的 pH 值很多高达 12,其浸出液的 pH 值通常为 12~14,赤泥(含附液)属于有害废渣(强碱性的土)^[3]。赤泥中的碱主要包含以钠硅渣存在的不溶性化学碱和可溶性的附着碱两种形式,赤泥对环境最大的危害主要是其附着碱,氧化钠含量高达 1‰至 3‰。多年来我国和世界各国的专家学者对赤泥无害化处理进行了大量的试验研究,可是始终进展不大,在各个应用领域都遇到了无法解决的难题。

目前针对拜耳法赤泥脱碱的方法有很多,焦淑红等^[4]采用正交法对影响常压石灰法处理拜耳法赤泥的因素进行研究得出最佳实验条件且满足赤泥直接排放要求;张国立等^[5]对水洗脱碱工艺进行了初步研究,实验结果表明,洗涤次数和浸泡时间对脱碱效果影响较大;王志等^[6]利用二氧化碳对具有强碱性的拜耳法赤泥进行湿法碳化脱碱实验,研究了在一定条件下对拜耳法赤泥脱碱效果的影响并确定了适宜的脱碱条件。卜天梅等^[7]研究了烧结法赤泥常压条件下加石灰脱碱反应,脱碱赤泥加入活性物质进行表面处理后,可改善其胶结硬化程度,从而用来生产各种水泥。刘春等^[8]对烧结法生产混凝土做了

试验证明在一定温度下将赤泥煅烧,可以激发赤泥的活性,然后用赤泥代替部分水泥生产混凝土。获得的混凝土抗折强度和抗压强度均达到设计要求。本文主要应用常压石灰脱碱法、酸浸脱碱法降低赤泥中碱含量,并提出一种新型应用赤泥中附着碱的方法,为实际应用中赤泥初步脱碱工艺提供了详细的参考。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用赤泥为以云南某铝业公司拜耳法赤泥,对该矿样进行了化学多元素分析、XRD 等矿石性质分析,如图 1、表 1 所示。由分析结果可知,赤泥中主要以霞石、赤铁矿、水钙铝榴石为主,三者合计占 72.09%,此外还含有方解石、钛铁矿、石英、高岭石和金红石。对原赤泥进行激光粒度分析,结果表明,赤泥的体积平均粒径为 14.326 μm ,表面积平均粒径为 2.979 μm ,比表面积为 0.719 m^2/g 。

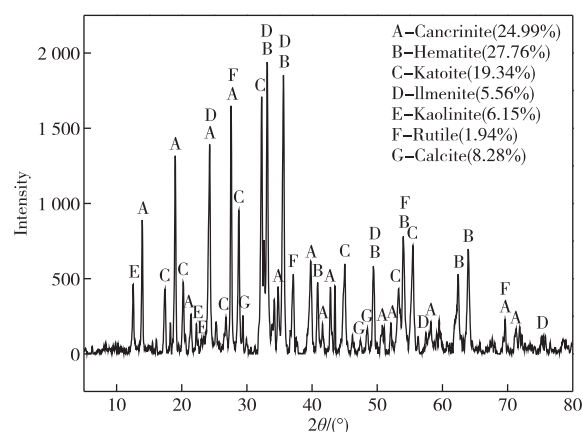


图 1 原赤泥的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray Diffraction pattern of original red mud

表 1 原矿多元素分析结果

Table 1 Multi element analysis results of raw ore								
Composition	Al_2O_3	Fe	SiO_2	TiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Attached alkali (Calculated by Na_2O)
Content	16.04	21.52	14.36	4.92	6.29	0.25	14.06	0.14

1.2 实验步骤

1.2.1 常压石灰脱碱法

取一定质量的赤泥和适量的脱碱剂(CaO)于烧杯中。按一定的液固质量比加入蒸馏水,将烧杯置于搅拌器上,在不同温度条件下搅拌一段时间。搅拌结束后采用真空抽滤机对赤泥矿浆进行固液分离获得脱碱液和脱碱渣。考察脱碱剂(CaO)用量、反应温度、液固比、反应时间对赤泥脱碱率的影响。

1.2.2 酸浸脱碱法

取一定质量的赤泥和适量的草酸于烧杯中。按一定的液固质量比加入蒸馏水,将烧杯置于搅拌器上,在不同温度条件下搅拌一段时间。搅拌结束后采用真空抽滤机对赤泥矿浆进行固液分离获得脱碱液和脱碱渣^[9]。考察草酸用量、反应温度、液固比、反应时间对赤泥脱碱率的影响。

1.2.3 赤泥钠硅肥化研究

根据反应机理($\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)将赤泥用作硅肥(硅肥的主要成分是 Na_2SiO_3)将其土壤化处理。本项目拟每次取 100 g 干赤泥按照液固比 1:1 加入到白炭黑水乳液中用大功率搅拌器进行充分搅拌反应,进行温度、时间、搅拌方式等条件的论证试验,通过计算得出每次试验取 100 g 干赤泥,气相法白炭黑用量为 0.135 9 g。

2 结果与讨论

2.1 常压石灰脱碱法结果与讨论

2.1.1 脱碱剂用量对赤泥脱碱的影响

取赤泥 50 g,在液固比(L/S)为 4,反应温度 80 ℃,反应时间 3.5 h 的条件下,脱碱剂用量(CaO/ Na_2O 摩尔比)对赤泥脱碱的影响见图 2。从图 2 中可以看出赤泥中 Na_2O 的含量均随着脱碱剂

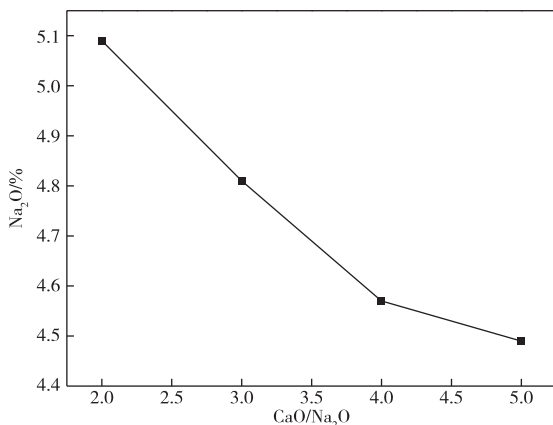


图 2 脱碱剂用量对赤泥脱碱的影响

Fig. 2 Effect of dealkalizer dosage on red mud dealkalization

用量(CaO/ Na_2O 摩尔比)的增加而降低,但是从图中可以看出,当脱碱剂用量(CaO/ Na_2O 摩尔比)为 5 的时候赤泥中 Na_2O 含量的下降幅度有所减缓,因此从实际角度考虑,脱碱剂用量(CaO/ Na_2O 摩尔比)的最佳条件应为 4,此时赤泥中 Na_2O 的含量为 4.57%。

2.1.2 反应时间对赤泥脱碱的影响

取赤泥 50 g,在液固比(L/S)为 4、反应温度 80 ℃,脱碱剂用量(CaO/ Na_2O 摩尔比)为 4 的条件下,反应时间对赤泥脱碱的影响见图 3。从图 3 中可以看出赤泥中 Na_2O 的含量均随着反应时间的增加而降低,但是从图中可以看出,当反应时间为 4 h 的时候赤泥中 Na_2O 含量的下降幅度有所减缓,因此从实际角度考虑,反应时间的最佳条件应为 3.5 h,此时赤泥中 Na_2O 的含量为 4.78%。

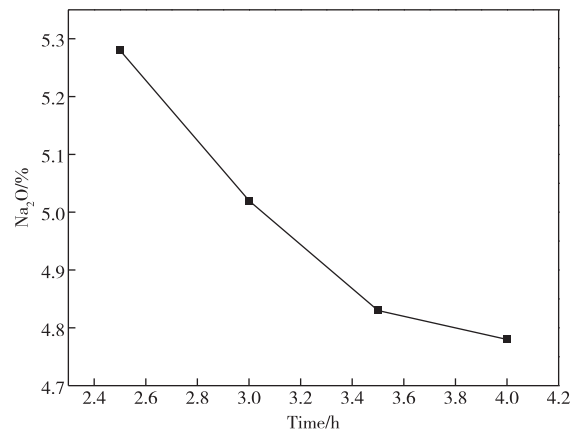


图 3 反应时间对赤泥脱碱的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on dealkalization of red mud

2.1.3 反应温度对赤泥脱碱的影响

取赤泥 50 g,在液固比(L/S)为 4,反应时间 3.5 h,脱碱剂用量(CaO/ Na_2O 摩尔比)为 4 的条件下,反应温度对赤泥脱碱的影响见图 4。从图 4 中

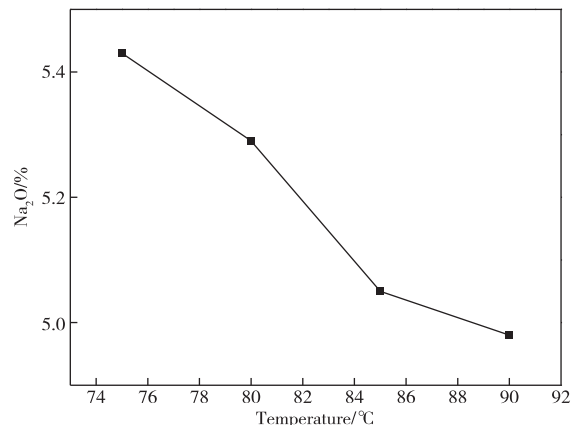


图 4 反应温度对赤泥脱碱的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on dealkalization of red mud

可以看出赤泥中 Na_2O 的含量均随着反应温度的升高而降低,但是从图中可以看出,当反应温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的时候赤泥中 Na_2O 含量的下降幅度有所减缓,因此从实际角度考虑,反应温度的最佳条件应为 $85\text{ }^\circ\text{C}$,此时赤泥中 Na_2O 的含量为 5.05% 。

2.1.4 液固比(L/S)对赤泥脱碱的影响

取赤泥 50 g ,在反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 3.5 h ,脱碱剂用量($\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比)为 4 的条件下,液固比(L/S)对赤泥脱碱的影响见图 5。从图 5 中可以看出,赤泥中 Na_2O 的含量均随着液固比(L/S)的增加而降低,但是当液固比(L/S)为 4.5 的时候赤泥中 Na_2O 含量的下降幅度有所减缓,因此从实际角度考虑,液固比(L/S)的最佳条件应为 4,此时赤泥中 Na_2O 的含量为 5.18% 。

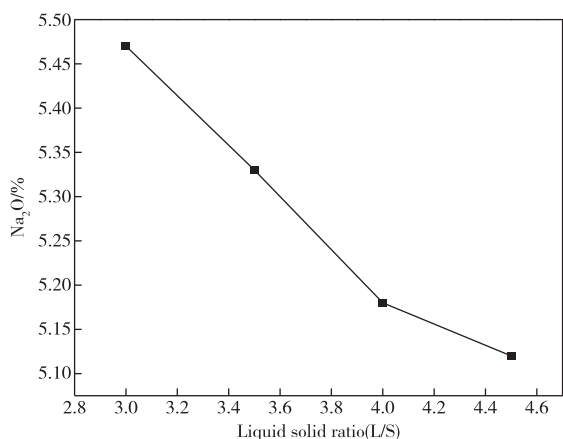


图 5 液固比(L/S)对赤泥脱碱的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio(L/S) on dealkalization of red mud

针对上述实验结果做了两组论证实验:1)当在液固比(L/S)为 4.5,反应温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 4 h ,脱碱剂用量($\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比)为 5 的条件下,效果最好, Na_2O 由原赤泥中的 6.29% 降到 4.16% ;2)当液固比(L/S)为 4,反应温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 3.5 h ,脱碱剂用量($\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比)为 4 时, Na_2O 由原赤泥中的 6.29% 降到 4.31% 。但因两种条件对于赤泥中 Na_2O 的脱出率差值不是很大,因此从能耗等实际性角度考虑,2)为常压石灰脱碱法的最佳实验条件。

2.2 酸浸脱碱法结果与讨论

2.2.1 草酸用量对赤泥脱碱的影响

取赤泥 50 g ,在液固比(L/S)为 4,反应温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 40 min 的条件下,草酸用量($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比)对赤泥脱碱的影响见图 6。从图 6 中可以看出赤泥中 Na_2O 的含量均随着草酸

用量($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比)的增加而降低,而且随着草酸用量的增加,赤泥中 Na_2O 含量的下降幅度一直很明显,因此草酸用量($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比)的最佳条件应为 2,此时赤泥中 Na_2O 的含量为 2.97% 。

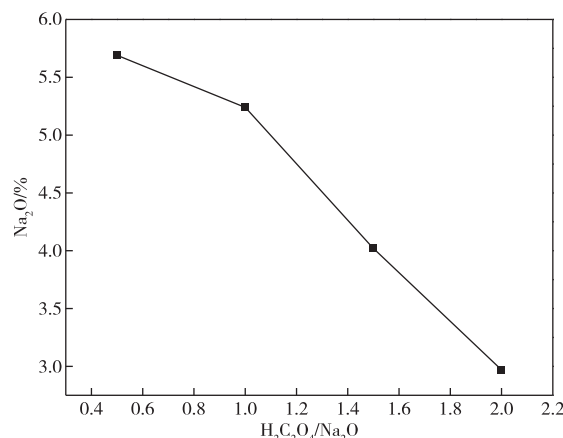


图 6 草酸用量对赤泥脱碱的影响

Fig. 6 Effect of oxalic acid dosage on dealkalization of red mud

2.2.2 反应时间对赤泥脱碱的影响

取赤泥 50 g ,在液固比(L/S)为 4,反应温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$,草酸用量($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比)为 1 的条件下,反应时间对赤泥脱碱的影响见图 7。从图 7 中可以看出赤泥中 Na_2O 的含量均随着反应时间的增加而降低,但是从图中可以看出,当反应时间为 50 min 的时候赤泥中 Na_2O 含量的下降幅度有所减缓,因此从实际角度考虑,反应时间的最佳条件应为 40 min ,此时赤泥中 Na_2O 的含量为 5.13% 。

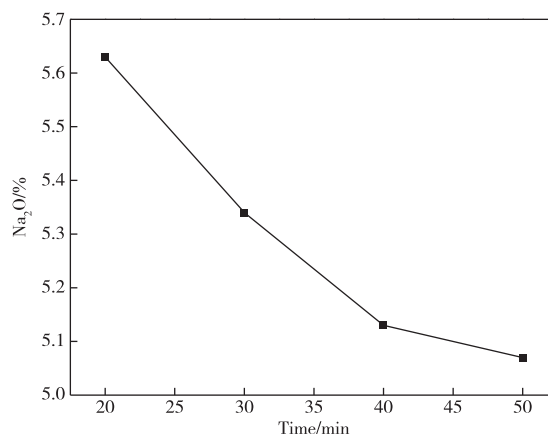


图 7 反应时间对赤泥脱碱的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on dealkalization of red mud

2.2.3 反应温度对赤泥脱碱的影响

取赤泥 50 g ,在液固比(L/S)为 4,反应时间 40 min ,草酸用量($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比)为 1 的条件下,反应温度对赤泥脱碱的影响见图 8。从

图 8 中可以看出赤泥中 Na_2O 的含量均随着反应时间的增加而降低,而且随着温度的升高,赤泥中 Na_2O 含量的下降幅度一直很明显,因此反应温度的最佳条件应为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,此时赤泥中 Na_2O 的含量为 4.36% 。

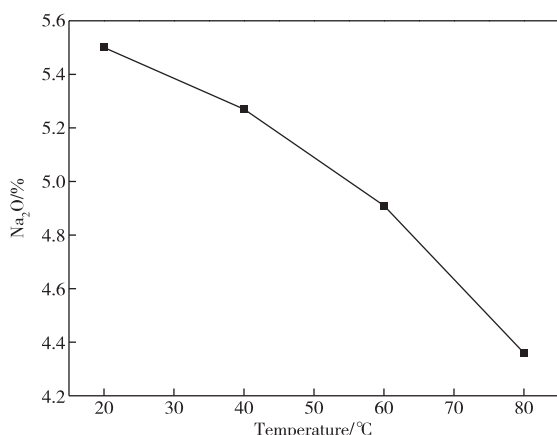


图 8 反应温度对赤泥脱碱的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on dealkalization of red mud

2.2.4 液固比(L/S)对赤泥脱碱的影响

取赤泥 50 g ,在反应温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 40 min ,草酸用量($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比)为 1 的条件下,液固比(L/S)对赤泥脱碱的影响见图 9。从图 9 中可以看出赤泥中 Na_2O 的含量均随着液固比(L/S)的增加而降低,但是从图中可以看出,当液固比(L/S)为 6 和 8 的时候赤泥中 Na_2O 含量的下降幅度有所减缓,因此从实际角度考虑,液固比(L/S)的最佳条件应为 4,此时赤泥中 Na_2O 的含量为 4.99% 。

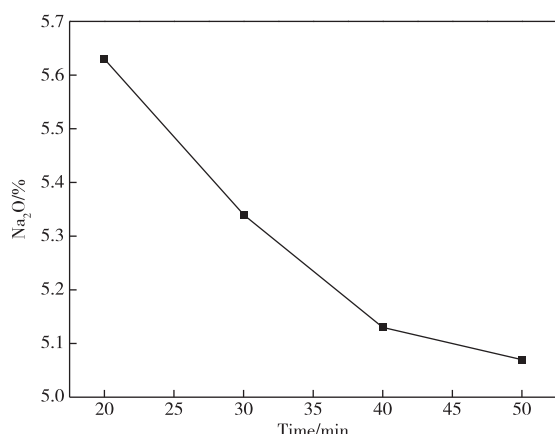


图 9 液固比对赤泥脱碱的影响

Fig. 9 Effect of liquid-solid ratio(L/S) on dealkalization of red mud

针对上述实验结果做了一组论证实验:液固比(L/S)为 4,反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 40 min ,草酸用量($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比)为 2 的条件下, Na_2O

由原赤泥中的 6.29% 降到 2.53% 。赤泥中 Na_2O 的含量下降幅度明显,因此上述即为酸浸脱碱的最佳实验条件。

2.3 赤泥钠硅肥化研究的结果与讨论

2.3.1 反应时间、温度与硅酸钠生成量的关系

由于氧化铝生产工艺中外排赤泥压滤前的温度在 $45\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$,在本方案中可以考虑加温试验,不只局限于室温条件。按上述试验方案中所需白炭黑用量,先称取 4 份白炭黑,利用快速剪切分散机分别做成稳定分散液,随后在室温 $19\text{ }^\circ\text{C}$ 及恒温水浴中把分散液分别加热到 45 、 60 、 $80\text{ }^\circ\text{C}$,再加入赤泥并利用大功率机械搅拌器搅拌,分别做 $5\sim 60\text{ min}$ 搅拌时间条件试验,搅拌转速 $2\,000\text{ r/min}$ 。各温度条件下反应时间与生成物液相 SiO_2 浓度关系图如图 10 所示。

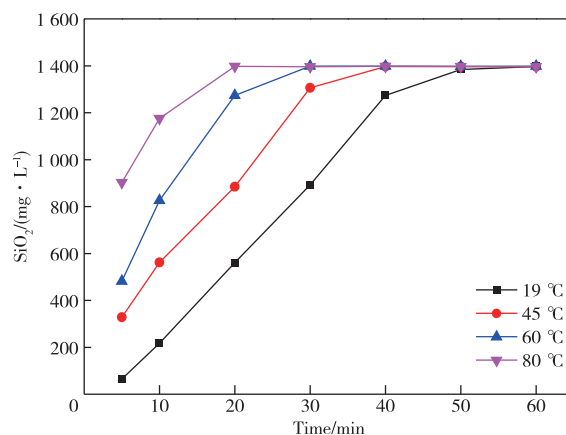


图 10 各温度条件下反应时间与生成物液相 SiO_2 浓度关系
Fig. 10 Relationship between reaction time and concentration of SiO_2 in liquid phase at different temperatures

从上述反应物液相 SiO_2 浓度分析结果可以看出:在各个温度条件下随着反应时间的增加,液相 SiO_2 浓度随之增大,同一反应时间内,反应温度越高生成物液相 SiO_2 浓度越高。在室温条件下反应时间为 60 min 时,液相 SiO_2 浓度趋于理论反应浓度 $1\,400\text{ mg/L}$,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应时间为 20 min 时反应物液相 SiO_2 浓度趋于理论反应浓度。因此,温度越高,反应完成所需时间越短。

当液相 SiO_2 浓度趋于理论反应生成浓度 $1\,400\text{ mg/L}$ 时,视为反应完全,此时取上述反应完成后所得产物经 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后,采用 XRD 分析表征反应产物固相硅酸钠含量,并与液相检测结果进行对比论证,其 XRD 图谱如图 11 所示。

从图 11 可以看到新物质五水硅酸钠的生成,按照生成物硅酸钠的含量计算可知,以五水硅酸钠存

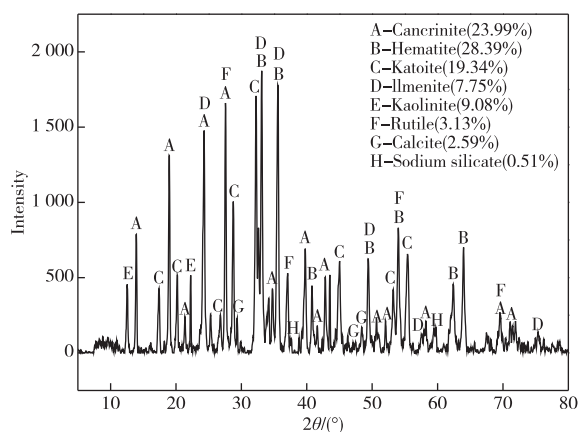


图 11 白炭黑 0.1359% 用量时生成物固相 XRD 图谱

Fig. 11 XRD pattern of solid phase of product with 0.1359% silica

在的 SiO_2 含量为 0.144 4%, 考虑到物相检测误差范围, 固相 XRD 定量检测结果与液相 SiO_2 含量检测结果基本吻合, 说明加入的气相法白炭黑都转变为含水硅酸钠物质, 与试验设计方案完全一致, 达到本次试验目的。

2.3.2 白炭黑加入量与硅酸钠生成量的关系

在反应时间与温度试验中已经得出生成硅酸钠的量与反应时间和温度成正比关系, 在 80 °C 时反应时间 20 min 即趋于平衡。在白炭黑加入量与硅酸钠生成量试验中, 拟定试验温度为 80 °C, 反应时间 20 min, 搅拌转速 2 000 r/min, 分别采用标准用量的 1、10、50 倍的白炭黑进行试验, 首先检测各用量条件下滤液相 SiO_2 含量时发现: 滤液相 SiO_2 含量与标准用量时的 1 390 mg/L 的试验结果基本吻合, 液相 SiO_2 含量并未随白炭黑用量增加而增大。那么说明加入过量的白炭黑并没有导致液相 SiO_2 浓度, 多余的白炭黑可能没有参与反应而进入固相, 或者有其他新的含硅不溶物生成。于是再次对反应产物固相进行不过滤直接烘干后 XRD 定量检测, 通过检测后发现硅酸钠量并没有增加, 而有新物质硬柱石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ 的生成, 并且生成量随白炭黑加入量的增加而增加, 但不按倍数递增。白炭黑用量为标准用量 10 倍和 50 倍时 XRD 结果如图 12 和图 13 所示。

通过上述不同气相法白炭黑加入量对比实验可以看出: 随着气相法白炭黑量的增加, 生成硅酸钠的量基本不变, 也就是说硅酸钠的生成量还取决于体系中氢氧化钠的含量。但是, 随着气相法白炭黑量的不断增加, 体系中出现新的物质硬柱石, 并且随着气相法白炭黑量的增加而增大, 而体系中水钙铝榴

石量随着气相法白炭黑用量的增加而减小。也就是说, 在气相法白炭黑与氧化钠等摩尔比的用量时, 气相法白炭黑与氢氧化钠的反应具有优先性, 当气相法白炭黑过量时, 它与水钙铝榴石反应形成新的物质硬柱石, 并且生成硬柱石的量随着气相法白炭黑用量的增加而增大, 而水钙铝榴石的矿物量随之减小。因此, 与游离氧化钠当量等量的气相法白炭黑是本方案最佳的用量, 过量的气相法白炭黑用量只会导致成本的增加。

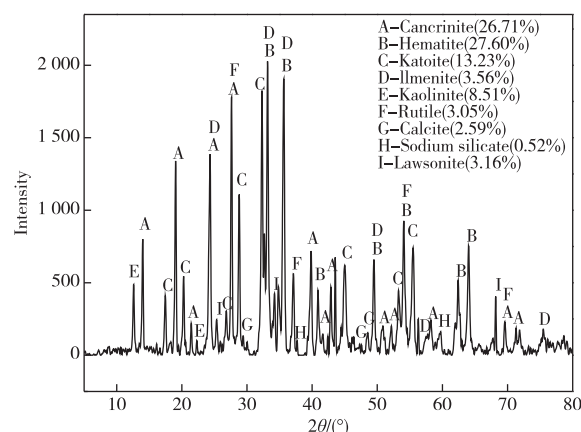


图 12 白炭黑用量 1.359 g 时反应物固相 XRD 图谱

Fig. 12 XRD pattern of solid phase of the reactant when the amount of silica was 1.359 g

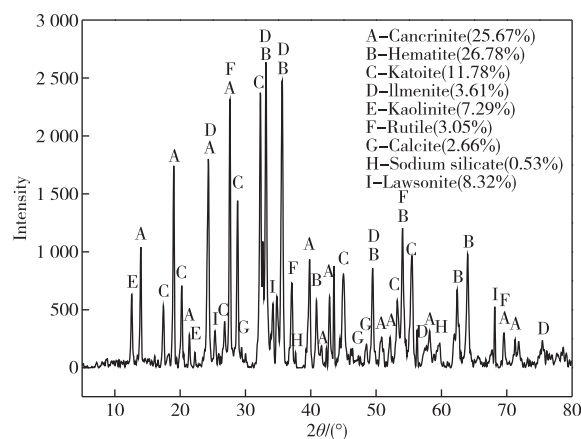


图 13 白炭黑用量 6.795 g 时反应物固相 XRD 图谱

Fig. 13 XRD pattern of solid phase of the reactant when the amount of silica was 6.795 g

2.3.3 不同 SiO_2 存在形态与硅酸钠生成量的关系

由上述实验结果可知, 每次试验取 100 g 干赤泥, SiO_2 的最佳用量为 0.135 9 g。为了对比不同 SiO_2 存在形态与硅酸钠生成量的关系, 进行一组对比实验, 实验条件除了 SiO_2 存在形态, 其余与上述实验条件一致: 实验前需要用分析天平称取所需质量 0.135 9 g 石英砂 (SiO_2) 的加入到盛有 100 mL

水的烧杯中,先用高速剪切分散机进行剪切分散,得到均匀的 SiO_2 水乳液。拟定实验温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 20 min ,搅拌转速 $2\ 000\text{ r/min}$,称取 100 g 赤泥并加入上述 SiO_2 水乳液,对实验产物进行分析,得到的结果如图 14 所示。对比图 12 和图 14 可以看出,赤泥中加入石英砂(SiO_2)生成硅酸钠的量大大降低,与加入气相法白炭黑相比效果并不好。

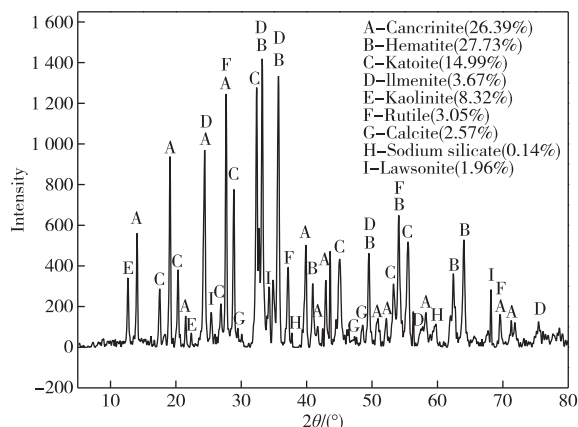


图 14 普通 SiO_2 用量 1.359 g 时反应物固相 XRD 图谱

Fig. 14 XRD pattern of solid phase of reactant with 1.359 g ordinary SiO_2

3 结论

1)常压石灰脱碱法中,当液固比(L/S)为 4,反应温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 3.5 h , $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 4 时, Na_2O 由原赤泥中的 6.29% 降到 4.31% ,此时是最佳实验条件。

2)酸浸脱碱法中,当液固比(L/S)为 4,反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 40 min , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 2 的条件下, Na_2O 由原赤泥中的 6.29% 降到 2.53% ,下降幅度明显,此时是最佳实验条件。

3)赤泥钠硅肥化研究中,与游离氧化钠等量的气相法白炭黑用量是最佳的用量,过多的气相法白炭黑的加入,会导致白炭黑与赤泥中水钙铝榴石反应生成硬柱石,并且硬柱石的生成量与白炭黑的加入量成正比。本试验充分利用赤泥自身所含游离碱为主要反应物,加入固体酸气相法白炭黑,使之快速反应形成硅酸钠,以赤泥为载体的硅酸钠是良好的钠硅肥,可广泛运用于土壤改良和植物增效。因此,经过气相法白炭黑处理后的赤泥不仅可直接用作中量化肥使用,也可以直接用于土壤复垦和土壤修复。

参考文献:

[1] 任冬梅,毛亚南.赤泥的综合利用[J].有色金属工业,

2002(5):57-58.

REN Dongmei,MAO Yanan. Comprehensive utilization of red mud[J]. Nonferrous Metal Industry, 2002(5): 57-58.

[2] 韩毅.赤泥吸附材料的制备及应用研究[D].北京:北京化工大学,2004.

HAN Yi. Preparation and application of red mud adsorbent[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2004.

[3] 张振.氧化铝生产若干问题的研究[D].上海:上海大学,2006.

ZHANG Zhen. Research on some problems of alumina production[D]. Shanghai: Shanghai University, 2006.

[4] 焦淑红,卜天梅,郭晋梅,等.常压石灰法处理拜耳法赤泥的研究[J].有色金属(冶炼部分),2004(2):21-22.

JIAO Shuhong, BU Tianmei, GUO Jinmei, et al. Study on treatment of Bayer process red mud by atmospheric lime method [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2004(2): 21-22.

[5] 张国立,李绍纯.拜耳法赤泥水洗脱碱工艺的研究[J].青岛理工大学学报,2012,32(33):59-62.

ZHANG Guoli, LI Shaochun. Study on water washing and dealkalization of Bayer red mud [J]. Journal of Qingdao University of Technology, 2012, 32(33): 59-62.

[6] 王志,韩敏芳,张以河,等.拜耳法赤泥的湿法碳化脱碱工艺研究[J].硅酸盐通报,2013(9):1851-1855.

WANG Zhi, HAN Minfang, ZHANG Yihe, et al. Study on wet carbonization and dealkalization of Bayer red mud[J]. Silicate Bulletin, 2013(9): 1851-1855.

[7] 卜天梅,李文化,杨金妮,等.利用烧结法赤泥生产水泥的研究[J].水泥技术,2005(2):67-68.

BU Tianmei, LI Wenhua, YANG Jinni, et al. Study on the production of cement by sintering red mud[J]. Water Mud technology, 2005(2): 67-68.

[8] 刘春,尹国勋.烧结法赤泥生产混凝土的研究探讨[J].中国资源综合利用,2007,25(3):17-19.

LIU Chun, YIN Guoxun. Research and discussion on the production of concrete by sintering red mud[J]. Comprehensive Utilization of Resources in China Utilization, 2007, 25(3): 17-19.

[9] 李望,朱晓波.赤泥草酸脱碱实验研究[J].硅酸盐通报,2016,35(4):1283-1286.

LI Wang, ZHU Xiaobo. Experimental study on oxalic acid dealkalization of red mud [J]. Silicate Bulletin, 2016, 35(4): 1283-1286.