

分类号.....

密级.....

UDC.....

编号.....

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目: 从赤泥中回收铁和氧化铝的研究.....

学科、专业: 冶金工程.....

研究生姓名: 杨文.....

导师姓名及
专业技术职务: 秦毅红 教授.....

2012年6月

分类号UDC_____

密级_



Y2199107

硕士学位论文
从赤泥中回收铁和氧化铝的研究
Research on Recovery of Iron and Alumina from
the Red Mud

作者姓名：杨文

学科专业：冶金工程

学院（系、所）：冶金科学与工程学院

指导教师：秦毅红

论文答辩日期 2012.6.6

答辩委员会主席

中南大学

2012年6月

原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名： 杨文 日期： 2012 年 6 月 9 日

学位论文版权使用授权书

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名： 杨文 导师签名： 杨文 日期： 2012 年 6 月 9 日

摘要

赤泥是氧化铝生产过程中产生的废渣,我国目前的赤泥堆存量约为 2 亿吨,预计 2015 年将达到 3.5 亿吨,大量堆存的赤泥带来的土地碱化、山体滑坡、泥石流、沙尘暴及资源浪费等问题,已经成为制约我国氧化铝工业发展的主要因素之一。

针对拜耳法赤泥中铁、铝含量较高的特点,本文先进行了碳热还原回收铁和碱石灰烧结-溶出回收氧化铝实验,在此基础上提出碳热还原-碱石灰烧结联合法同时回收铁和氧化铝工艺,并进行了实验研究,结论如下:

(1) 碳热还原回收赤泥中铁主要受还原温度、时间、焦炭量、球磨时间、磁场强度等因素影响。还原温度低于 900°C 下,磁选精矿铁品位及铁的回收率较低,回收效果不理想。

(2) 提高碳热还原温度,增加了还原体系 CO 浓度,加快复杂化合物的离解速度。添加适量的 CaF_2 ,能有效地提高赤泥中简单 FeO 的活度,改善赤泥的铁氧化物的还原程度,经还原-磁选得到铁品位为 90.25%含铁物料,铁的回收率为 91.75%。磁选渣不宜直接碱浸溶出回收氧化铝。

(3) 采用碱石灰烧结-溶出法处理拜耳法赤泥,在烧结温度为 1050°C 、时间为 50min、 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比为 1.4、 $w(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为 11%条件下,氧化铝回收率可达 89.52%。铁元素仍然以 Fe_2O_3 形式存在于溶出渣中。

(4) 碳热还原-碱石灰烧结联合法回收铁和氧化铝采用烧结熟料先溶出后分离铝,再通过磁选分离铁的工艺。在实际确定的优化条件下,氧化铝回收率为 83.77%,铁的回收率都 82.35%,磁选精矿铁品位大于 64.08%,铁精矿可以用于高炉炼铁。为进一步回收钛、稀贵金属等创造有利条件。

关键词 拜耳法赤泥,碳热还原,碱石灰烧结,还原烧结,磁选

ABSTRACT

The red mud is the waste residue from the productive process of alu mina. At present, the amount of the red mud stockpiling of our country is about 200 million tons, and it is predicted that the amount will reach 350 million tons by 2015. The red mud could bring about a series of problems such as soil alkalization, landslides, debris flow, sand storm, and wasting of resources, which became the major factors that restricts the development of alu mina production.

According to the characteristic of high content of Fe and Al_2O_3 in bayer red mud, this paper firstly carried out experiments to recover iron by carbon hot reduction and recover alu mina by alkali lime sintering-leaching from the bayer red mud. On the basis, the reductive sintering method was applied to recover iron and alu mina. The main research results are listed as follows.

(1)The recovery of iron by carbon hot reduction was effected by reduction temperature, reduction time, percentage amount of coke, ball-milling and magnetic separation, When reduction temperature is under $900^\circ C$, Fe content in concentrate and Fe recovery rate was lower, recovery results was not perfect.

(2)Increasing reduction temperature can boost CO concentration and speed up dissociation of complex compounds. Adding to appropriate mount of CaF_2 promotes activity of FeO and improve reductive degree of iron oxide of red mud. The Fe content in concentrate was 90.25%, and the recovery rate was 91.75%.

(3)The alkali lime sintering-leaching was used to recover Al_2O_3 . Experimental result demonstrated that when the sintering temperature was $1050^\circ C$, the sintering time was 50 min, the mass fraction of $w(Na_2O \cdot Fe_2O_3)$ was 11%, $[CaO]/[Fe_2O_3]$ was 1.4, On above condition, the recovery rate of Al_2O_3 could reach 89.52%. Fe exists in dissolution slag in form of Fe_2O_3 .

(3)The recovery of Fe and Al_2O_3 by carbon hot reduction-alkali lime sintering method firstly separate Al from the red mud by dissolution of the sintering clinker, and the separate Fe by magnetic separation. The appropriate condition of sintering the recovery rate of Al_2O_3 was 83.77%.

The Fe content in concentration was 64.08%, and the recovery rate was 82.35%. Fe concentration can be used in smelting iron in blast furnace. This can create favorable conditions of recovery Ti and rare metal.

KEY WORDS Bayer red mud, direct reduction, Alkali lime sintering, Reduction sintering, Magnetic separation

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	II
第一章 文献综述.....	1
1.1 氧化铝生产.....	1
1.2 赤泥的产生、性质及危害.....	3
1.2.1 赤泥的产生.....	3
1.2.2 赤泥的性质.....	4
1.2.3 赤泥的危害.....	4
1.3 赤泥的工业应用及研究现状.....	5
1.3.1 工业利用现状.....	5
1.3.2 赤泥综合处理研究现状.....	5
1.4 研究意义、目的及内容.....	11
1.4.1 研究意义及目的.....	11
1.4.2 研究内容.....	11
第二章 碳热还原回收赤泥中的铁.....	13
2.1 实验原理.....	13
2.2 实验原料.....	14
2.2.1 赤泥的化学组成.....	14
2.2.2 赤泥的物相和形貌.....	15
2.2.3 还原煤的成分分析.....	16
2.3 实验试剂和设备.....	16
2.3.1 实验试剂.....	16
2.3.2 实验设备.....	17
2.4 分析与检测.....	17
2.4.1 全铁分析.....	17
2.4.2 物相和组成分析.....	18
2.4.3 形貌分析.....	18
2.4.4 杂质元素的测定.....	18
2.5 实验方法及流程.....	18
2.5.1 赤泥预处理.....	18
2.5.2 还原过程.....	18
2.5.3 磁选过程.....	19

2.5.4 实验流程.....	20
2.6 热力学分析.....	21
2.7 探索实验结果分析与讨论.....	22
2.7.1 还原温度与时间的影响.....	23
2.7.2 焦炭量的影响.....	24
2.7.3 添加剂的影响.....	24
2.8 条件实验结果分析与讨论.....	25
2.8.1 还原温度的影响.....	26
2.8.2 焦炭量的影响.....	27
2.8.3 还原时间的影响.....	27
2.8.4 添加剂 (CaF ₂) 用量的影响.....	28
2.8.5 球磨时间的影响.....	29
2.8.6 磁场强度的影响.....	30
2.8.7 磁选含铁物料和磁选渣分析.....	30
2.9 本章小结.....	32
第三章 碱石灰烧结-溶出回收赤泥中的氧化铝.....	33
3.1 实验原理.....	33
3.2 实验原料.....	34
3.3 实验试剂和设备.....	35
3.3.1 实验试剂.....	35
3.3.2 实验设备.....	35
3.4 实验方法及流程.....	35
3.4.1 烧结过程.....	35
3.4.2 溶出过程.....	36
3.4.3 实验流程.....	36
3.5 分析方法.....	37
3.6 实验结果分析与讨论.....	37
3.6.1 烧结温度的影响.....	37
3.6.2 [CaO]/[Fe ₂ O ₃]比的影响.....	38
3.6.3 烧结时间的影响.....	39
3.6.4 w(Na ₂ O • Fe ₂ O ₃)的影响.....	40
3.6.5 烧结料分析.....	41
3.6.6 溶出温度的影响.....	41
3.6.7 Na ₂ O _K 浓度的影响.....	42

3.6.8 液固比的影响.....	43
3.6.9 溶出时间的影响.....	44
3.6.10 溶出渣分析.....	44
3.7 本章小结.....	45
第四章 碳热还原-碱石灰烧结联合回收铁和氧化铝.....	46
4.1 实验原料、试剂及设备.....	46
4.2 实验方法与流程.....	46
4.2.1 烧结过程.....	46
4.2.2 溶出过程.....	46
4.2.3 磁选过程.....	46
4.2.3 实验流程.....	47
4.3 实验结果分析与讨论.....	47
4.3.1 还原烧结温度的影响.....	47
4.3.2 烧结时间的影响.....	48
4.3.3 焦炭量的影响.....	49
4.3.4 碱比的影响.....	50
4.3.5 钙比的影响.....	50
4.3.6 球磨时间的影响.....	51
4.3.7 磁场强度的影响.....	52
4.3.8 铁精矿分析.....	53
4.4 本章小结.....	53
第五章 结 论.....	54
参考文献.....	55
致 谢.....	59
发表论文及科研情况说明.....	60

第一章 文献综述

引言

铝和铝合金具有许多优良性质,被称为万能金属,广泛应用于航空、交通运输、房屋建筑、电气、化工管道、食品包装等领域。1825年丹麦奥斯特(H·C·Oersted)用钾汞齐还原无水氯化铝第一次得到几毫克的铝,直到1886年美国霍尔(Hall)和法国埃鲁(Heroule)分别申请了冰晶石-氧化铝熔盐电解法制取铝的专利,铝冶炼才能得以大型工业化生产^[1]。100多年以来,熔盐电解一直是唯一的工业炼铝方法。

1.1 氧化铝生产

熔盐电解制铝的原料是从铝土矿中提取的氧化铝。根据所含结晶水数量及矿物结构的不同,铝土矿分为三水铝石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),一水软铝石($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和一水硬铝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。矿石中其他成分为: SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、碳酸盐及其它微量元素,根据含 Fe_2O_3 和 SiO_2 的多少,又分为高铁铝土矿和高硅铝土矿。

氧化铝水合物是两性氧化物,它即可溶于酸,又可溶于碱。因此,从理论上说既可用碱法也可用酸法来处理铝土矿生产氧化铝。酸法宜于处理高硅低铁铝土矿,碱法宜于处理高铁低硅矿,目前工业上氧化铝基本上都是采用碱法生产^[2]。

根据铝土矿铝硅比A/S(矿石中所含 Al_2O_3 与 SiO_2 的百分含量之比)的不同,氧化铝生产方法可分为拜耳法、烧结法和联合法。

拜耳法是在高温条件下,用苛性碱溶出铝土矿,将其中氧化铝水合物以铝酸钠的形式进入溶液,而矿石中的不溶矿物 Fe_2O_3 、 TiO_2 等进入残渣,被称为赤泥。通过澄清分离得到的铝酸钠溶液在低温下添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶种进行分解,析出的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经煅烧后便得到氧化铝。分解后的母液经过浓缩再去溶出铝土矿。每经过一个循环即可以得到一批产品 Al_2O_3 ,同时产生一批以 Fe_2O_3 等不溶物为主要成分的赤泥。拜耳法生产的简单工艺流程如图1-1所示。

烧结法是将铝土矿中的氧化铝通过高温烧结生成可溶性的铝酸钠以提取氧化铝的方法。将铝土矿与一定量的苏打、石灰(石灰石)配成炉料(俗称生料)进行烧结,用水和稀碱溶液将熟料中固体铝酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)溶出。不溶性的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等残渣形成赤泥。所得铝酸钠溶液经过脱硅处理用 CO_2 进行碳酸化分解,沉淀出的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经煅烧得到 Al_2O_3 ,而母液返回配料烧结。

每生产一批氧化铝产品,得到一批以 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 为主要成分的赤泥。图 1-2 为烧结法简单工艺流程。

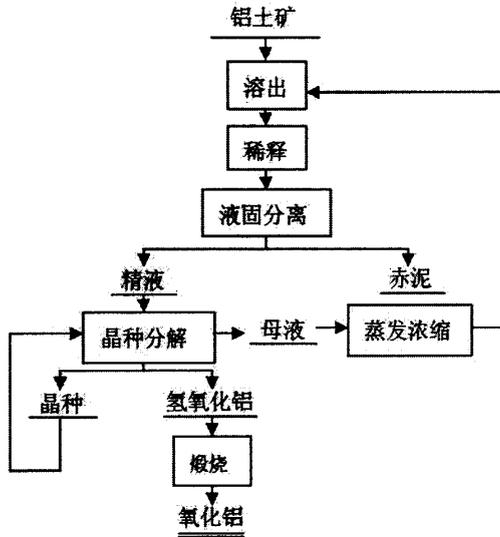


图 1-1 拜耳法简单工艺流程

Fig 1-1 Simple technological process of bayer

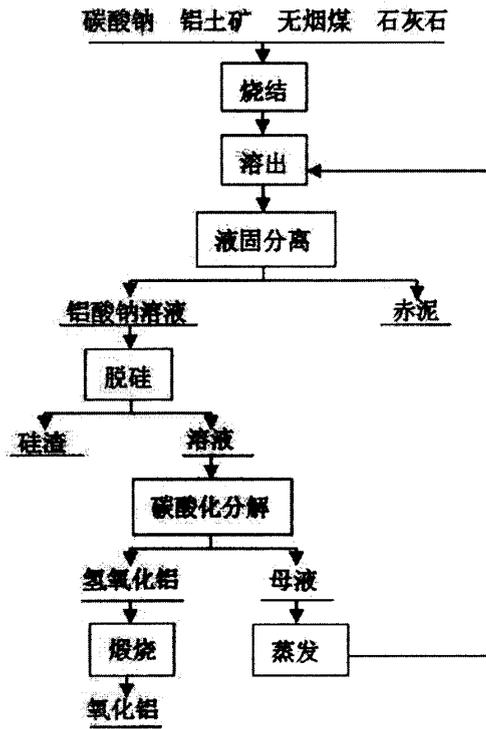


图 1-2 烧结法简单工艺流程

Fig 1-2 Simple technological process of sintering

拜耳法宜于处理高铝硅比的铝土矿，烧结法主要用于处理低铝硅比的铝土矿。采用拜耳法和烧结的联合生产工艺，可以兼得两种方法的优点，取得较单一的拜耳法和烧结更好的经济效益，同时又使铝土矿资源得到更充分合理的利用。根据联合方法的不同，联合法有并联、串联和混联等三种基本流程。但联合法原则上以拜耳法为主，烧结法生产只占总生产的 10%~30%。

我国铝工业是在解放后建立和发展起来的，1954 年第一座氧化铝厂投产以来，氧化铝产量和品种不断增加，质量提高，在生产技术上取得了一系列重大成就。2011 年全球氧化铝产量约 9067 万吨，中国氧化铝产量 3881 万吨。占世界产量的三分之一强。

1.2 赤泥的产生、性质及危害

1.2.1 赤泥的产生

不论是拜耳法还是烧结法，每生产 1 吨氧化铝平均产生 1~2 吨以 Fe_2O_3 等不溶物为主的赤泥。根据氧化铝生产工艺的不同，赤泥可分为拜耳法赤泥、烧结法赤泥和联合法赤泥。

拜耳法赤泥的矿物组成复杂，主要有赤铁矿（或针铁矿）、水合铝酸钠（方钠石、钙霞石）、水化石榴石、石英、钛酸钙、石灰、石灰石以及少量未溶出的氧化铝水合物等。烧结法赤泥中最主要的物相是 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，此外尚有数量不等的钙水化石榴石、水合铝酸钠、赤铁矿、针铁矿、铁酸钙、碳酸钙以及钛酸钙等。表 1-1 为部分国外氧化铝厂赤泥化学成分^[3]。

表 1-1 国外氧化铝厂赤泥化学成分/%
Table 1-1 Chemical composition of red mud on board

composition	India	Turkey	Australia	Hungarian	Canada	Average
SiO_2	8	15.74	20.98	7.7	1.0	2~20
TiO_2	18	4.98	2.30	2.9	9.0	3~24
Al_2O_3	15	20.39	22.0	11.0	19.1	6~43
Fe_2O_3	30	36.94	30.20	35.8	52.6	30~54
CaO	10	2.23	2.8	20.8	4.1	1~43
Na_2O	4	10.10	10.95	3.0	0.4	1~10

从表 1-1 可以看出，印度的赤泥中 TiO_2 的含量比其他国家都要高，将近达到 20%。土耳其、加拿大、澳大利亚和西班牙等国的赤泥中 Al_2O_3 含量较高，约为 20%。国外赤泥中 Fe_2O_3 含量普遍在 30%左右，主要原因是国外铝土矿主要以三水铝石为主，其铁、铝含量都比较高，一般采用拜耳法生产氧化铝。

我国氧化铝生产工艺过去主要以烧结法和联合法为主,但近年来投产的氧化铝厂均以拜耳法工艺生产,表 1-2 是我国氧化铝厂赤泥的化学成分^[4]。

表 1-2 我国赤泥的化学成分/%
Table 1-2 Chemical composition of red mud in China

名称	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O
烧结法赤泥	5~7	19~22	44~48	8~12	2~2.5	2~2.5	
联合法赤泥	5.4~7.5	20~20.5	44~47	6.1~7.5	2.8~3	6~7.7	0.5~0.73
拜耳法赤泥	13~25	5~10	15~31	21~37	0.6~3.7		

从表 1-2 可以看出,我国烧结法、联合法赤泥特点是铁、铝含量低, SiO₂、CaO 含量较高。拜耳法赤泥 Al₂O₃、Fe₂O₃ 含量相对与国外也比较低,而氧化硅、CaO 含量较高。主要是因为我国铝土矿以一水硬铝石铝土矿(α-Al₂O₃·H₂O)为主,并且高铝、高硅、低铁(少数除外),即 Al₂O₃ 含量高,但 SiO₂ 含量也高,因而铝硅比比较低,从而赤泥中 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 含量较低,而 SiO₂ 含量较高。

1.2.2 赤泥的性质

氧化铝生产中产出的赤泥,是一种红褐色粉泥状强碱性固体废料,其颗粒直径 0.088~0.25 mm,比重 2.7~2.9,容重 0.8~1.0,熔点 1200~1250℃,pH 值为 10.29~11.83,氟化物含量 4.89~8.6 mg·L⁻¹。其浸出液的 pH 值为 12.1~13.0。此外赤泥中还含有多种微量元素并可能具有放射性,其放射性主要来自于镭、钍、钾。一般内外照白指数在 2.0 以上。根据《有色金属工业固体废物污染控制标准》(GB5058-85),赤泥属于有害性废渣^[5-7]。

1.2.3 赤泥的危害

由于氧化铝生产中产生的赤泥目前无法有效处理,因此赤泥常常采取筑坝方式堆存。赤泥堆存分为干式和湿式,湿式堆存就是将赤泥以泥浆状态从工厂用管道输送到堆场,沉降后的上清液泵回氧化铝厂;干式堆存是将赤泥洗涤、过滤后经过快速搅拌添加一定的增塑剂,使浆液黏度降低到原来的十分之一左右,用活塞泵或隔膜泵送至堆场,堆存进行围坝处理。

赤泥筑坝堆存的危害主要有以下几点。

- (1) 赤泥所含碱和放射性元素,经长时间风吹日晒,蒸发挥发污染空气,对人体的健康有害;
- (2) 占用大量土地,并需要大量筑坝基建和维护费用;
- (3) 赤泥中的许多有价金属成分无法得到合理利用,造成资源的二次浪费;
- (4) 雨水较多的季节,碱液容易渗漏,流入江河污染水源,同时坝体承受

造成极大的冲击力,可能引发围坝整体崩溃,造成山体滑坡、泥石流等灾害。干燥的季节,赤泥堆场尘土飞扬严重恶化空气。

如 2010 年 10 月 4 日匈牙利 Ajkai 氧化铝厂赤泥堆场溃坝事件,该厂 100 万立方米赤泥外泄,至少流入 7 座村庄,造成 4 人死亡,3 人失踪,150 多人受伤。泥浆流入附近的毛尔曹尔河,河里几乎所有生物死亡,两岸的居民大部分出现皮肤瘙痒、眼部疾病等症状。7 日赤泥流入多瑙河,顺水蔓延引发欧洲多国恐慌,这是匈牙利有史以来发生的最严重的工业意外事故^[8]。

我国也先后出现过氧化铝厂赤泥坝泄漏事件。如 1986 年的贵州铝厂溃坝泄漏事故;1988 年郑州铝业赤泥溃坝事件;2008 年广西德保华银铝业赤泥坝泄漏事件;2009 年的三门峡铝业赤泥附液外流事故等;山东铝业氧化铝赤泥坝也曾出现大面积裂纹,造成巨大的经济损失,给周边环境造成严重破坏。

1.3 赤泥的工业应用及研究现状

目前世界氧化铝工业仍在不断发展中,而随高品位的铝土矿越来越少,赤泥的排量将越来越大。赤泥堆存所引起的经济和环境问题,已经阻碍到氧化铝工业的发展。因此迫切要求氧化铝工业实现无害排放或零排放,并对现存的赤泥进行综合处理,实现资源的二次资源利用,以解决日益严峻的环境问题。

1.3.1 工业利用现状

矿石成分和氧化铝的生成方法不同,赤泥的化学和矿物组成差别很大,赤泥的利用方法也因之而不同。烧结法和混合法产生的赤泥中 CaO 和 SiO₂ 含量较高,可用于生产硅酸盐水泥^[9-10]、硅钙肥^[11]、硅酸钙绝热材料^[12-13]、新型陶瓷滤料^[14-15]、建筑材料^[16-18]、烧煤锅炉脱硫剂^[19]和路基材料^[20]等。以赤泥为原料生产水泥,原料和燃料消耗低,基建投资少,产品成本较低,具有一定的经济和环境效益,但含碱偏高限制了赤泥配量。因此仍然有大量的赤泥没有得到应用,特别是含铁和铝高的拜耳法赤泥,即要考虑到铁铝的回收,还应考虑到其中稀有金属等有价成分的综合回收。

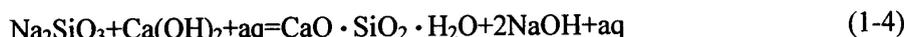
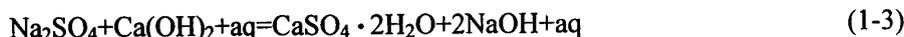
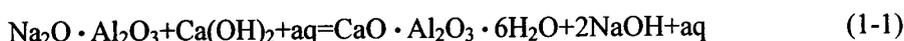
1.3.2 赤泥综合处理研究现状

1.3.2.1 赤泥脱碱研究现状

含碱高是赤泥利用的一个难点。赤泥碱包含物理碱和化学碱,物理碱是赤泥附液中的 NaOH、Na₂CO₃ 和 Na₂O·Al₂O₃,化学碱是含 Na₂O·Al₂O₃·1.7SiO₂·nH₂O 等碱性化合物^[21],为提高赤泥的利用率,很多研究工作者在这方面进行了大量的工作。

(1) 常压氧化钙脱碱研究^[21-23]

贵阳铝镁设计研究院的刘子高、山东铝厂等都进行过这方面的研究^[23]。其脱碱方法原理:



石灰或 CaO 与赤泥作用,使之发生晶格取代反应,黝方石中两个钠离子被一个钙离子取代形成新的化合物霞石,一部分钠离子转入溶液。该方法步骤简单,可操作性强,但是因脱碱的方法效率不高,迄今未工业化。

(2) 悬浮碳化法脱碱工艺^[24]

赤泥悬浮碳化脱碱工艺利用 CO₂ 与赤泥悬浊液中的铝酸钠、碳酸钠、氢氧化钠、硅酸钠、铝硅酸钠等发生碳化反应,达到脱碱的目的。



与传统的生石灰脱碱工艺相比,悬浮碳化法具有操作简单、脱碱率高、所得碱纯度高、无废弃物排放等优点,可以实现双废物(CO₂和赤泥废弃物)可持续综合利用。

(3) 低浓度碱液膜法分离回收碱技术和选择性絮凝技术脱钠^[22]

借助半透膜将赤泥浆和分散剂隔开,赤泥中的钠、钾和碱土金属离子透过半透膜进入分散剂中,将离子交换树脂加入到分散剂中回收碱。由于絮凝剂与钠及碱土金属离子化合物与赤泥颗粒表面作用力不同,选择性地吸附于赤泥颗粒表面,而碱及碱土金属离子化合物保持稳定状态,达到脱碱目的。但该方法回收成本比较高,难以工业化应用。

(4) 盐浸出法^[25]

盐浸出法就是以无机盐溶液或其酸性溶液为浸出剂,溶解赤泥中的氧化钠和有价值成分。该方法具有脱碱率高的特点,但反应温度高,赤泥浆的过滤性差。

(5) 酸浸出法^[26]

即采用硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、氢氟酸和二氧化硫与赤泥作用脱碱。经酸液处理的赤泥残渣可以加工成炼钢原料、建筑材料、颜料、净化剂、肥料等。苏联早期曾尝试过这种方法,但操作环境差,废液量大,因此没有工业推广应用。

1.3.2.2拜耳法赤泥有价金属回收研究现状

由于拜耳法赤泥中常含有较高 Fe_2O_3 和一定的 Al_2O_3 ，因此拜耳法赤泥主要以有价金属的回收为研究方向。

(1) 金属铁回收研究

赤泥中的铁主要以 Fe_2O_3 的形式存在，根据其 Al_2O_3 、 TiO_2 等化合物性质差别，许多研究者期望可通过还原或磁选的方式回收赤泥中的铁。

前苏联曾报道的铝土矿磁化焙烧工艺实验^[27]，在铝土矿配入2%~3%煤，经650~700℃下低温弱还原烧结得到熟料，采用拜耳法工艺溶出熟料中铝酸钠，溶出渣进行磁选回收铁，磁选后的渣再送入烧结法处理。该方法精矿铁品位及回收率不高。同时还做了将赤泥与磁选后的铁精矿一起烧结，添加1%~2%脱水的赤泥可以使烧结机生产能力提高5%，烧结料的粉料减少3%~5%。同时在炼铁高炉中添加适量的赤泥可使焦比降低6.9%，高炉生产能力提高1.6%，但赤泥的添加量有限，不能解决赤泥大量堆存的问题。

Qing fang Xiang, Schiesinger Mark E 等^[28]以煤、炭、锯木屑、甘蔗渣作还原剂，在350℃低温下还原赤泥，然后进行磁选。其采用的赤泥含铁量较高，但铁回收率及品位不高，效果并不理想。

A.A.米沙耶夫等曾利用天然气还原赤泥制取金属铁^[29]。将赤泥放在管式竖炉内，升温到设定温度时充惰性气体，再从下部通入天然气，在800~850℃下可得到金属铁。采用了水蒸气还原剂还原赤泥回收铁可以提高铁氧化物还原率，改变还原物料的湿法磁选过程，提高了金属铁的回收率。

赤泥含Fe量较高时，可将赤泥（含Fe量约为33%）与石灰石粉、焦粉先预烧成块，再用于高炉熔炼铁。日本还有专利提出用CO还原氧化铁成四氧化三铁，磁选得到铁精矿可作为炼铁原料，但所得的铁精矿品位较低。日本东北大学Eiki Kasai教授研究了碳基还原赤泥回收铁^[30]，通过添加石灰石有利于金属铁晶粒的长大，回收率可稳定在95%，得到铁品位大于90%。

赣州有色冶金研究所和平果铝业公司^[31]采用物理选矿技术从赤泥中磁选铁。采用两台SLON型脉动高梯度磁选机分步磁选。可以得到含铁54.16%的铁精矿，铁回收率为30.3%。该工艺技术简单，易于操作，但磁选精矿铁品位及铁的回收率较低。

中南大学周艳飞等进行了选择性疏水团聚-磁种法从赤泥中回收铁及机理研究^[32]。以六偏磷酸钠为选择分散剂，在油酸煤油絮凝剂的作用下，将赤铁矿絮凝成团，加入磁种后选择性的粘附于絮团表面，可以增强颗粒的磁性。在最佳工艺条件下得到铁精矿中铁的品位为45.49%，铁的回收率为56.88%。该方法回收铁精矿品位没有达到50%，不能直接作为工业炼铁原料。磁选后又产生大量的废

水和废渣。

中南大学梅贤恭等以拜耳法赤泥进行高铁赤泥煤基直接焙烧还原回收金属铁研究^[33-36]，将含铁 40%的赤泥、A 型催化剂、煤基均匀混合后直接还原制取海绵铁，铁品位都在 90%以上，回收率也达到 94%。适用于铁含量相当高的赤泥原料。

中国矿业大学的孙永峰等采用低温烧结磁选回收铁的方法^[37]，对于含 T_{Fe} 为 45.26%的赤泥进行了处理实验，在适宜烧结条件即温度为 750℃，时间为 20 min，掺碳量为 6%，球磨时间为 5 min，可得到品位 62.36%的铁精矿，回收率为 49.60%。采用该工艺得到的铁精矿能直接用于炼铁，但只宜于处理高铁含量的赤泥，且回收率较低。

山东理工大学于先进等^[38]以 HCl 为浸出剂，对赤泥中的铁进行浸出，同时在浸出液中通过滴加稀 NaOH 碱液沉淀出氢氧化铁，3 小时陈化后过滤，在干燥箱中于 110℃下烘干，接着在 500℃下烧结，生成几乎纯净的 Fe_2O_3 。铁的平均回收率大约达到 89.36%。东北大学鲁桂林，迟松江等^[39]采用盐酸浸出赤泥中的氧化铁和氧化铝，结果表明：赤泥烧结与否对盐酸浸出率影响不大，在盐酸与赤泥的液固比为 4: 1，盐酸浓度为 1 mol/L，酸浸出温度在 109℃左右，浸出时间为 60 min，采取二次浸出，氧化铝和氧化铁的浸出率分别为 89.00%和 98.39%。

(2) TiO_2 的回收研究现状

由于印度氧化铝赤泥 TiO_2 含量在20%左右，因此印度许多冶金工作者处理赤泥主要研究回收 TiO_2 。Orhsenkuhn Petropulu M^[40]先将赤泥与水混匀进行搅拌，通过加入盐酸调节浆液pH值至中性。对浆液进行加热，恒温在90-95℃下继续调整pH值到4为止。用絮凝剂加速沉降，再添加浓盐酸使得泥浆颜色呈灰色，经洗涤、过滤，浓硫酸溶解主要含 TiO_2 和 SiO_2 滤渣， TiO_2 转变为钛硫酸盐溶液，水解得到 $TiO_2 \cdot 2H_2O$ 沉淀，过滤、煅烧后得到 TiO_2 。

贵州大学曹利军，李军棋等提出了拜耳法赤泥加工制备富钛料的综合处理方法^[41]。利用盐酸浸出赤泥，其中的 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、CaO 和 Na_2O 存在与浸出液中， TiO_2 则留在渣中，达到富集 TiO_2 的效果。实验在浸出温度 90℃、酸过量系数为 1.0、浸出时间为 1.5 小时、盐酸浓度为 6.8 mol/L 条件下，渣中 TiO_2 的品位可以由原来的 5.67%提高到 28%以上。但该方法浸出过程消耗酸量较高。

(3) 稀土金属的回收研究现状

由于赤泥中稀有金属的含量较低，因此稀有金属的回收，一般都是采用酸性浸出，萃取富集的方式进行。

俄罗斯Smirnov等^[42]采用吸附-溶解工艺回收钪、铀、钆等稀土金属。以硫酸为介质，赤泥浆与树脂搅拌，钪、铀和钆被吸附到树脂上，经过网筛、过滤、十

级逆流吸附，树脂相中的钪 50%，铀 96%、钍 17%、钛 8%、铝 3%，铁则只有0.1%，再经提纯后可得到98%~99%的钪，但该工艺流程长，酸对设备腐蚀较大。

青岛科技大学的孙道兴^[43]提出赤泥脱碱处理和有关金属钛钪提取的研究，提出了石灰脱碱—两段酸浸工艺：即先采用 6 mol/L 盐酸浸出，浸出液用 P507 萃取，用 2.0 mol/L 氢氧化钠溶液反萃，浸出渣用硫酸浸取，钪提取率达 90%以上，钛提取率为 95%。但处理过程中赤泥量大，酸消耗大，难以直接工业化应用。

尹中林^[44]用盐酸浸出拜耳法赤泥、P204+仲辛醇+煤油从盐酸溶液中萃取钪、NaOH 溶液反萃得到沉淀。再用盐酸溶解沉淀，TBP+仲辛醇+煤油萃取钪，再经水反萃，加酒石酸和氨水沉淀，煅烧得到纯度为 95.25%氧化钪。但该方法酸消耗大，而且也没有考虑其他有价金属的回收。

(4) 有价金属综合工艺回收

图 1-3 是美国矿务局^[45]提出的综合回收赤泥中有价金属的实验流程。

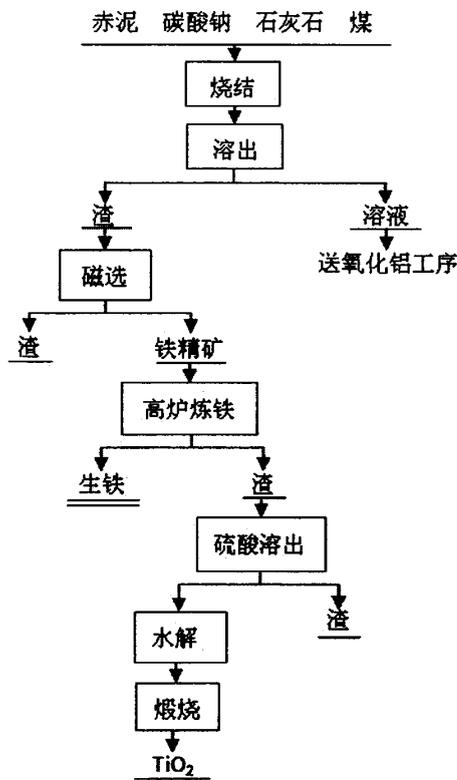


图 1-3 美国矿务局赤泥综合回收流程

Fig.1-3 Red mud comprehensive process from US Bureau of mine

据报道，该流程中氧化铝的回收率达到 89%，钛回收率为 73%~79%，铁的回收率为 95%，生铁含 Fe 为 93%，C 为 4%~4.5%。

前南斯拉夫针对赤泥的各种元素进行了系统研究^[46]。所提出的处理流程如

图1-4所示。

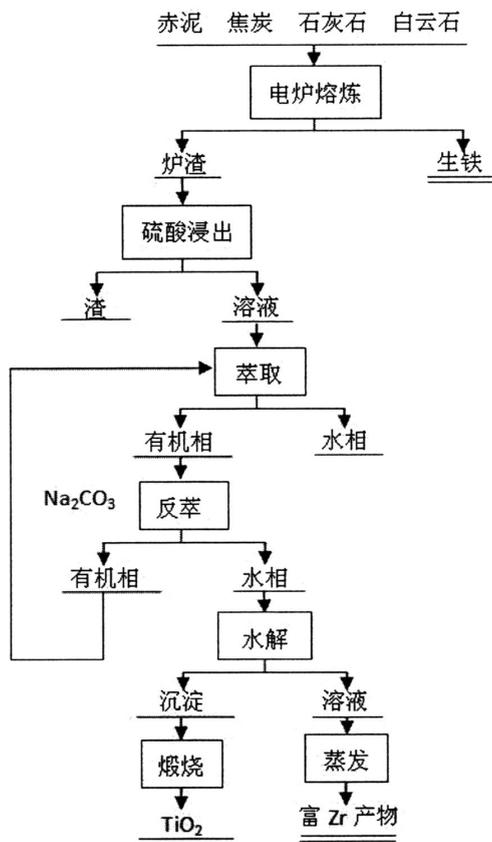


图1-4 南斯拉夫赤泥综合处理工艺流程

Fig 1-4 Process of comprehensive disposal of red mud in Yugoslavia

该方法综合回收赤泥中的金属成分，分别得到生铁、TiO₂、和富锆的稀有金属产物，铝也得到有效的利用，有一定的优势。

土耳其的E. Ercagt等进行了电弧熔炼和炉渣湿法工艺研究^[47]，得到含(%)：Si 0.3~0.6；Ti 0.2~0.7、Mn 0.3~5.0、C 4.2~5.0、P<0.3、S<0.01的生铁。炉渣水淬、球磨、用Na₂CO₃浸出，回收的碱和铝酸钠返回氧化铝生产系统，浸出渣的碱含量可降低到0.3%~0.4%，用于生产水泥。

张江娟、邓佐国对赤泥进行两段浸出来综合回收有价金属^[48]。第一段采用盐酸浸出，能得到氧化钪浸出率大于 80%，二氧化钛的浸出率为 1%，铁、铝浸出率较高。浸出渣采用硫酸进行第二段浸出，TiO₂ 浸出率大于 95%。该方法可以分别回收钪和钛，但酸消耗量太大，难以工业化应用。

北京矿冶研究总院的范艳青、蒋训雄等^[49]采用高温熔炼得生铁 CaO·Al₂O₃、7CaO·12Al₂O₃ 和 2CaO·SiO₂ 的炉渣，熔渣采用 Na₂CO₃ 浸出回收氧化铝。得到

生铁符合炼钢用的生铁国标，浸出渣中氧化铝回收率最大为 91.12%。但该工艺能耗较大。

中国科学院过程所张懿院士^[50]针对拜耳法赤泥铝/硅比偏高的问题，采用 NaOH 亚熔盐法处理拜耳法赤泥，对过程中的 Al、Si 行为进行了研究，考察了溶出温度、碱/泥比、添加 CaO 等主要因素对赤泥化学成分和物相结构的影响。在 230℃、碱/泥比 6、时间 2 h 的条件下，氧化铝回收率可达 79.22%，赤泥的铝/硅比可降到 0.39。

1.4 研究意义、目的及内容

1.4.1 研究意义及目的

随着铝工业的发展和铝土矿石品位的降低，赤泥产生量将越来越大。自 2009 年以来，全世界每年排放赤泥约 6000 万吨。我国每年排出赤泥超过 3000 万吨，累积赤泥堆存量高达 2 亿吨。目前无论是围坝堆存、填海都无法解决赤泥危害问题^[51-52]。要处理好赤泥，就必须解决如何有效的利用赤泥中含有的各种有价成分的问题。

虽然各国已开展了各种赤泥的处理和综合回收利用的研究，但是目前仍缺少技术含量高、具有重大带动力的关键技术，因此赤泥的利用范围窄、途径单一、产品附加值不高，使得赤泥仍以堆存为主。

另一方面，我国是世界第一的炼铁大国，铁矿石原料需求量巨大，但是铁矿石资源储备有限，平均品位只有 33%，贫矿多，富矿少，比目前世界铁矿石供应大国平均品位低 20 个百分点。随着铁冶炼工业的发展，铁矿石资源日益减少，铁精矿大量依靠国外进口^[53]。如果能有效利用赤泥中的铁，即能缓解炼铁企业对铁精矿需求的压力，又可以有效地处理大量存放的赤泥，具有重大社会意义和经济意义。

1.4.2 研究内容

赤泥的成分、物理化学性质因铝土矿的成分及氧化铝生产工艺方法不同而不同，因此赤泥的处理方法也因此不同。由于拜耳法在我国氧化铝生产中比例越来越高，产生的赤泥量越来越大，对于赤泥的综合回收处理也越来越迫切，本论文以拜耳法赤泥为研究对象，研究综合回收其中铁和铝的处理方法和工艺条件，具体研究内容如下：

(1) 碳热还原法回收铁，通过考察还原温度、时间、焦炭量、添加剂 (CaF₂) 用量、球磨时间、磁场强度等因素的影响，分析讨论得出回收的适宜工艺条件。

(2) 碱石灰烧结-溶出法回收氧化铝，通过考察烧结温度、时间、[CaO]/[Fe₂O₃]

比和 $w(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 对烧结过程的影响和溶出温度、时间、液固比、浸出液浓度组成对烧结熟料溶出过程的影响，得出氧化铝回收的适合工艺条件。

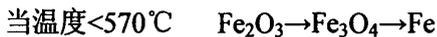
(3) 碳热还原-碱石灰烧结联合法回收氧化铝和铁，考察还原烧结温度、时间、焦炭量、碱比、钙比、球磨时间和磁场强度等因素，得到还原烧结的最佳工艺条件。

第二章 碳热还原回收赤泥中的铁

拜耳法赤泥中的铁元素主要以 Fe_2O_3 形式存在，若直接采用物理磁选方式进行铁的回收，磁选精矿铁品位及铁的回收率较低，难以满足现在炼铁工业对铁精矿品位要求（一般要求铁品位大于50%）。采用碳热还原方法就是希望通过还原，将拜耳法赤泥中的 Fe_2O_3 转变为具有磁性的 Fe_3O_4 或单质铁，然后通过磁选的方式得到铁精矿或金属铁，从而提高铁的回收率及回收物中铁品位。为了获得铁回收率及其品位的最佳指标，需通过条件实验来确定碳热还原回收铁最优化或最适合的工艺条件。

2.1 实验原理

铁属于多价金属元素，存在 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 等多价化学物，根据逐级反应的原则其还原反应过程为^[54]：



用固体碳还原铁氧化物过程中，铁氧化物的还原反应与布多尔反应同时进行。气相中的CO浓度主要受布多尔反应所控制，温度越高，布多尔反应越迅速。根据铁氧化物热力学研究^[54]，各还原反应及布多尔反应的 ΔG^\ominus 与温度（T）的关系见表2-1。

表 2-1 铁氧化物还原反应与吉布斯自由能方程
Table 2-1 Reductive reaction and Gibbs energy equations of iron oxide

序号	化学反应方程式	$\Delta G^\ominus - T/J \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg K_p \left(\lg \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} \right)$
2-1	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta G^\ominus = -52130 - 41.07T$	$1722/T + 2.81$
2-2	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	$\Delta G^\ominus = 35380 - 40.16T$	$-1645/T + 1.935$
2-3	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	$\Delta G^\ominus = 13160 + 17.2T$	$688/T - 0.90$
2-4	$\frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = \frac{3}{4}\text{FeO} + \text{CO}_2$	$\Delta G^\ominus = -1030 + 2.96T$	$170/T + 0.22$
2-5	$\text{C} + \text{CO}_2 = \text{CO}$	$\Delta G^\ominus = 170707 - 174.47T$	$8914.20/T + 9.11$

表2-1中反应(2-1)-(2-5)各式的还原过程都同时产生CO与 CO_2 ，反应的平衡常数表达式都为 $\lg K_p \left(\lg \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} \right)$ 。在固体碳存在的条件下，CO与 CO_2 的相对比例决定于布多尔反应，当温度高于 1000°C 反应产物几乎全部为CO， CO_2 所占比例非常少。将铁氧化物CO还原（间接还原）与布多尔反应叠加即得到铁氧化物固体碳还原

的热力学平衡图。如图2-1所示。

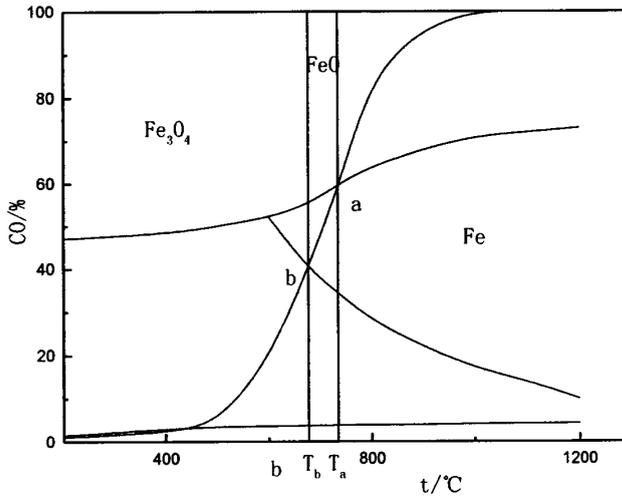


图 2-1 固体碳还原铁氧化物的热力学平衡图

Fig 2-1 Thermodynamics equilibrium diagram in the reductive reaction of iron oxide by coke

由图2-1可知，当 $P = P^\ominus$ 时，布多尔反应的平衡曲线与 Fe_3O_4 间接还原（CO还原）的平衡线交于b点，b点对应的温度约为 675°C ，此时的CO的平衡分压 P_{CO}^* 为42.4%，当温度低于 675°C 为 Fe_3O_4 稳定区，高于 675°C 则为FeO稳定。进一步升高温度，布多尔反应的平衡曲线与FeO间接还原反应的平衡曲线交于a点，a点对应温度为 737°C ， P_{CO}^* 为60%。综上所述，温度低于 675°C 为 Fe_3O_4 的稳定区， $675^\circ\text{C} \sim 737^\circ\text{C}$ 为FeO稳定区，大于 737°C 为Fe稳定区。 Fe_2O_3 很容易还原成 Fe_3O_4 ，只要有足够的固体碳存在的条件下，如果温度高于 675°C ， Fe_3O_4 就将还原成FeO，温度高于 737°C ，则FeO还将还原成Fe。因此，如果要得到具有磁性的 Fe_3O_4 和金属铁，在固体C存在的条件下主要是控制温度。

2.2 实验原料

2.2.1 赤泥的化学组成

采用不同原料和不同方式生产氧化铝，所得的赤泥成分有较大差别。为了能更直接地了解生产中实际赤泥的性质和综合处理条件，本实验采用的赤泥为国内某氧化铝厂拜耳法溶出后的残渣，所得赤泥原料呈棕褐色。为了研究对象开展实验，赤泥经过干燥、球磨后对其化学组成进行分析，结果如表 2-2 所示。

由表 2-2 可知，赤泥的主要化学成分为 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 和 Na_2O ，其中总铁含量（ T_{Fe} ）达到 25.45%， Al_2O_3 含量为 17.3%， SiO_2 为 9.8%， CaO 为 10.33%， TiO_2 为 6.5%。赤泥中所含金属种类丰富，但其中任何单一的金属元素

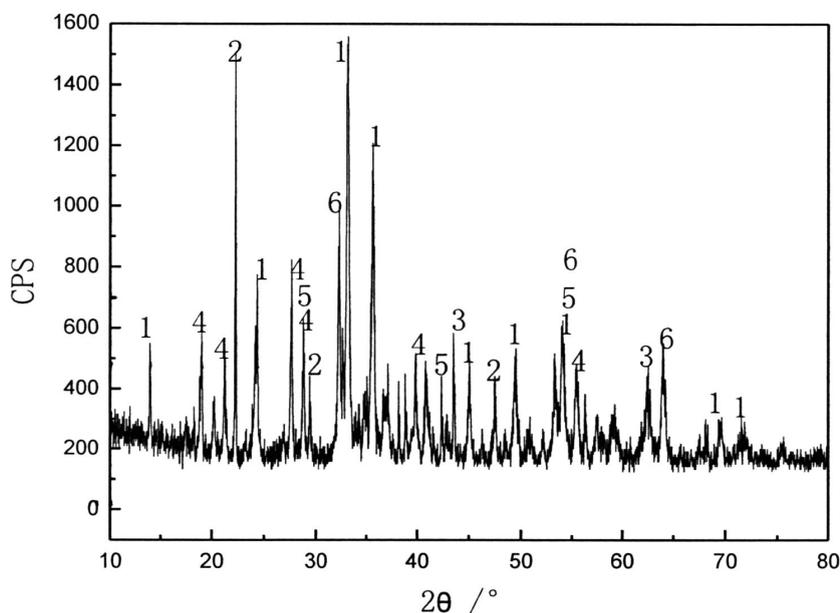
都没有达到现在冶炼工艺对精矿品位的要求。因此必须经过合理的处理技术分别进行富集和回收。

表 2-2 赤泥的化学组成
Table 2-2 Chemical composition of red mud

成分	TFe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Na ₂ O
含量 (%)	25.45	17.30	9.80	6.50	10.33	4.11

2.2.2 赤泥的物相和形貌

赤泥中各元素物相和形貌、气孔率等都将影响对其后续处理中的行为。表 2-2 中所示的赤泥进行 X 射线衍射分析, 结果如图 2-2 所示。



1-Fe₂O₃ 2-AlO(OH) 3-Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈
4-Al(OH)₃ 5-FeOOH 6-Ca₃(Al_{0.13}Fe_{0.87})₂(SiO₄)_{1.15}(OH)_{3.4}

图 2-2 赤泥 XRD 图谱

Fig 2-2 X ray diffraction (XRD) pattern of red mud

由图 2-2 可知, 赤泥中铁元素主要以 Fe₂O₃ 形式, 少量以 FeOOH 形式存在, 还有部分以铁铝同质类相形式存在于水化石榴石中。铝的化合物衍射峰偏弱, 主要由 AlO(OH)、Al(OH)₃、Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈ 和水化石榴石组成。

赤泥的外观呈棕褐色, 较为疏松, 采用扫描电镜检测赤泥的形貌, 结果如图 2-3 所示。

由图 2-3 可知, 赤泥的 SEM 形貌分析表明赤泥为不定型、不规则的颗粒, 颗粒表明呈蜂窝状, 而且粒径很小, 较有利于进行还原处理或烧结溶出处理。

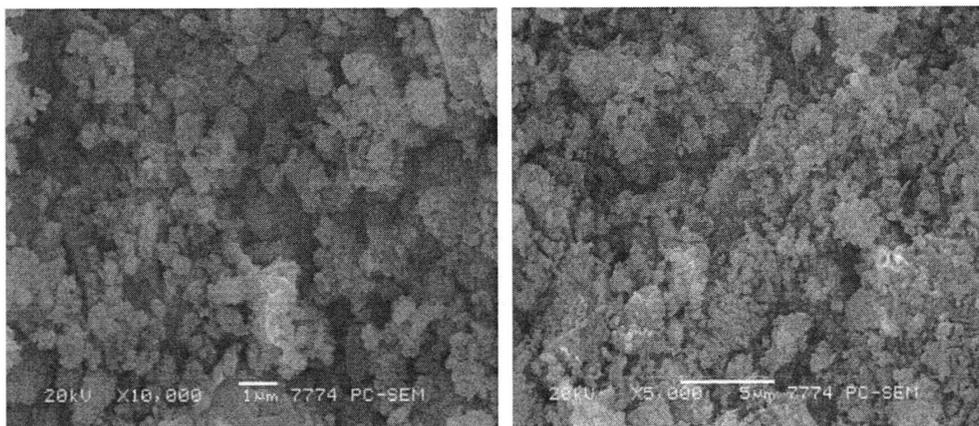


图 2-3 赤泥的 SEM 图

Fig 2-3 SEM micrographs of morphology of bayer red mud

2.2.3 还原煤的成分分析

碳热还原和碳热还原—碱石灰烧结联合法中均采用焦炭作为还原剂，并将焦炭球磨至 80% 通过 100 目筛。表 2-3 和表 2-4 为所用炭工业分析和焦炭成分分析结果。

表 2-3 焦炭工业分析

Table 2-3 Industrial analysis of coke

成分	固定碳	水分	灰分	灰发分
W/%	84.47	1.2	7.25	4.08

表 2-4 焦炭分析

Table 2-4 Chemical composition of ash of coke

成分	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S
W/%	2.86	38.58	19.60	28.16	0.15	0.40

由表 2-3 焦炭工业分析可知，焦炭中固体碳含量大，水分较少，灰分较少，是作为还原剂的理想材料。由表 2-4 可知，焦炭燃烧灰分中以 SiO₂、CaO、Al₂O₃ 为主，还有少量的 Fe₂O₃ 和微量的 MgO 和 S。

2.3 实验试剂和设备

2.3.1 实验试剂

除了赤泥外，实验中的其他物料均为常用的化学试剂，所用药品及试剂的品质与生产厂家如表 2-5 所示。

表 2-5 实验药品及试剂
Table 2-5 Drug and reagent of experiment

药品试剂名称	等级	备注
氟化钙(CaF ₂)	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
重铬酸钾 (K ₂ Cr ₂ O ₇)	GR	天津市科密欧化学试剂有限公司
二氯化锡 (SnCl ₂)	AR	北京恒业中远化工有限公司
二氯化汞 (HgCl ₂)	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
过氧化钠 (Na ₂ O ₂)	AR	天津大沽化工有限公司
盐酸 (HCl)	AR	湖南省株洲市化学工业研究所
硫酸 (H ₂ SO ₄)	AR	湖南省株洲市化学工业研究所
磷酸 (H ₃ PO ₄)	AR	长沙分路口塑料化工厂
二苯胺磺酸钠	AR	天津科密欧化学试剂有限公司

2.3.2 实验设备

表 2-6 是本章实验所用设备。

表 2-6 实验所用设备
Table 2-6 Main devices of experiment

设备名称	型号规格	生产产家
坩埚电阻炉	ST2-10-13	长沙市远东电炉厂
箱式电阻炉	4-10	北京市永光明医疗仪器厂
真空干燥箱	DZF-2B	北京市永光明医疗仪器厂
湿式磁选管	XC GS	唐山哈维机械设备有限公司
变频形星球磨机	XQM	南京大冉科技有限公司
分析天平	TG-328A	上海精科天平厂
马头牌架盘天平	JYY-50A	上海医用激光仪器厂
抽滤机	SHZ—III	上海亚荣生化仪器厂

2.4 分析与检测

2.4.1 全铁分析

准确称取0.2000g矿样于刚玉坩埚中，加入2.0 gNa₂O₂，混合均匀；再覆盖少许Na₂O₂在其表面，加盖，置于箱式电阻炉中升温至650℃~700℃熔融10 min，取出后自然冷却至室温。少量的水浸出烧结试样，再用5%稀盐酸洗坩埚，将洗出液一并倒入烧杯中。将上述烧杯中用Na₂O₂分解的试样加热至约90℃，以溶解其中的盐类；边用玻璃棒搅拌边向其中加入SnCl₂溶液，使溶液黄色刚刚消失，再过量1~2滴，立即用少许水淋洗玻璃棒及烧杯壁，置于空气中冷却至室温。待

溶液冷却后, 向其中加入 HgCl_2 溶液8 ml, 摇匀, 静置3至5分钟后, 用水稀释至120~150 ml, 加入15%的硫磷混合酸15 ml, 然后加入二苯胺磺酸钠3~4滴, 用重铬酸钾标准溶液滴定至溶液为兰紫色即为终点。

铁元素品位计算(精矿):

$$W_{(\text{Fe})} = \frac{0.1 \times 0.001 \times V \times 56}{6M} \times 100\% \quad (2-6)$$

铁元素回收率计算:

$$\eta_{(\text{Fe})} = \frac{\text{磁选精矿质量} \times W_{(\text{Fe})}}{\text{原赤泥量} \times 25.45\%} \quad (2-7)$$

式中:

V—滴定所用重铬酸钾溶液体积, ml;

M—取样质量, g。

2.4.2 物相和组成分析

原料和产物的物相分析采用日本 Rigaku 公司的 D/max-TTR III 型 X 射线衍射仪对材料的物相和结构进行分析, 测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$), 工作电压 40 kV, 电流 300 mA, 连续扫描, 范围 2θ 为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 步宽 0.02° , 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。根据衍射峰的强度和位置, 定性的分析粉末样品的晶体结构。

2.4.3 形貌分析

实验室中所得产物采用 JEOL 公司生产的 JSM6380 Scanning Electron Microscope 观察样品的表面形貌, 其电子加速电压为 20 kV。

2.4.4 杂质元素的测定

采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES, IRIS intrepid XSP, Thermo Electron Corporation) 测定样品中杂质元素的含量, 如 Ag、Fe、Al、Mg、Se 等。

2.5 实验方法及流程

2.5.1 赤泥预处理

赤泥原样置于 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 真空干燥箱内干燥 $8\sim 10\text{ h}$, 然后在球磨机中球磨、均匀混合, 磨细的赤泥过筛。

2.5.2 还原过程

赤泥、焦炭、添加剂混合均匀, 每次取约 5 g 混料放入 $50 \times \phi 20\text{ mm}$ 的圆柱不锈钢模具用压力机压制成型、烘干备用。取一定量圆形柱生料放于石墨坩埚, 石墨坩埚加盖置于高温电炉中还原, 还原结束取出直接水冷、球磨、调浆。

2.5.3 磁选过程

磁选采用的是 XCGS 型磁选管，其主要参数和装置示意图如表 2-7 和图 2-4 所示。

表 2-7 磁选管主要技术参数

Table 2-7 Main technical parameters of magnetic separation tube

磁选参数		玻璃管参数		
空气 mm	磁场强度 KA/m	直径 mm	摆动频率 次/min	移动行程 mm
52	0-200	50	70	40

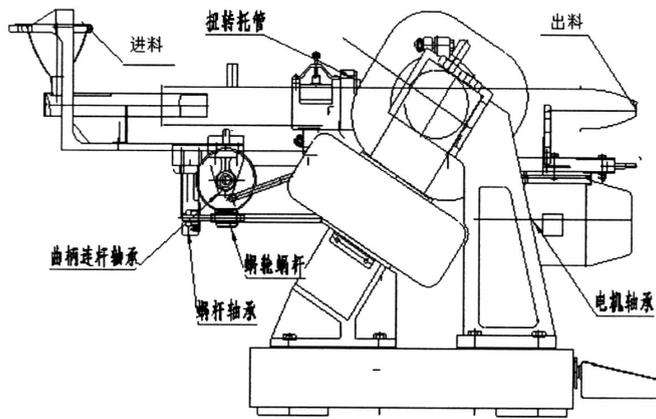


图 2-4 磁选设备装置图

Fig 2-4 Diagrammatic sketch of equipment in magnetic separation

磁选过程中，一般需调节玻璃管装置与水平的位置在 0° - 40° 之间。

磁选步骤：

接通激磁电源和电动机的电源，开机试运转（其激磁电流最大可调整到 4 A）。用橡胶软管接到水龙给玻璃管注水，一根短的软胶管套在玻璃管下端尖细锥形管上，都装上夹子，调整冲水的流量，保证玻璃管的水位在试验中保持不变。取 5-10 克的试样装入充有流水的玻璃管中，调整激磁电流来控制磁场强度，以适应矿物分选要求。玻璃管运动中，非磁性或弱磁性物质和杂质颗粒等随冲水不断下沉直至被排除管外，强磁性微粒附于管子内壁。在磁性部分冲洗（通常 5-10min）完毕后，关闭两个夹子，然后将电流调节钮调整到零，断电排出磁性物质。

激磁电流与磁场强度关系：

磁选管装置图是通过激磁电流来调节磁场强度的，不同的磁选设备有不同的激磁电流和磁场强度的关系曲线，图2-5为所采用的XCGS型磁选管的激磁电流和磁场强度的曲线。

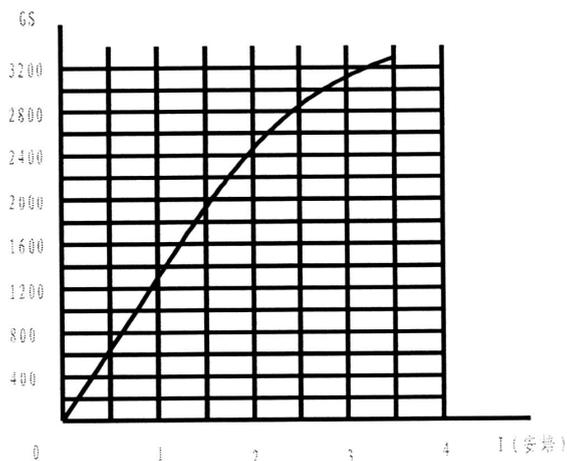


图 2-5 激磁电流与磁场强度的关系

Fig 2-5 The relationship of magnetic electricity and magnetic field intensity

2.5.4 实验流程

碳热还原回收赤泥中的铁实验流程如图 2-6 所示。

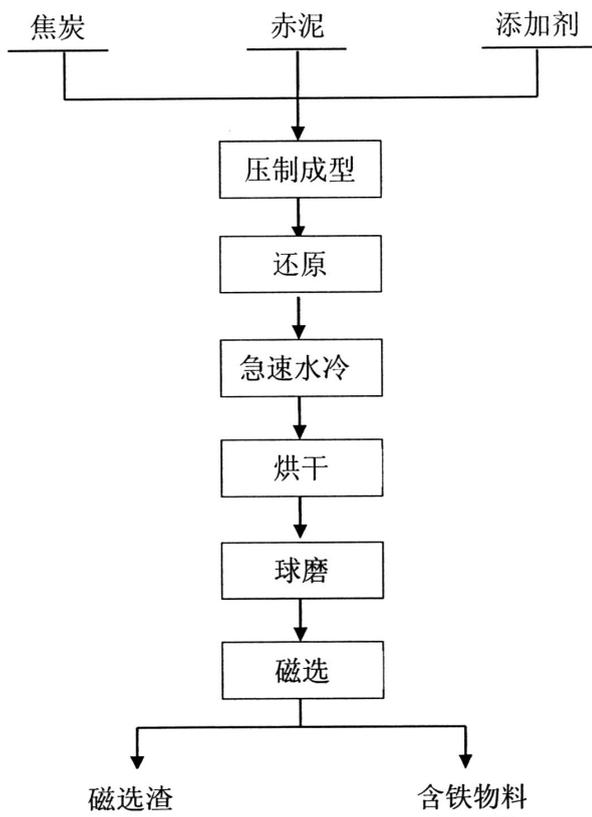


图 2-6 碳热还原回收赤泥中的铁实验流程

Fig 2-6 Flow sheet of experiment of carbon hot reduction recovery of iron

2.6 热力学分析

高炉炼铁过程中,铁矿石从炉顶下降过程中,与含有还原剂的高温气流逆向运动,在还原过程中还将有包括固相反应、炉料软化、熔融、滴落几个过程。炉料发生游离水的蒸发、结晶水或简单化合物的分解、铁氧化物还原,同时发生各物质的固相反应,形成部分低熔点化合物。赤泥中除含 Fe_2O_3 、还有 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 等,因此在赤泥的还原过程中,这些化合物之间也将发生固相反应,可能形成 FeO-SiO_2 、 $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CaO-SiO_2 等低熔点化合物。图2-8列出相关反应的反应产物和开始温度。

表 2-8 碳热还原过程可能产生的固相反应及开始反应温度^[55]

Table 2-8 Solid reaction in the process of direction reduction and begin reaction temperature

反应物	固相产物	开始反应温度/°C
$2\text{CaO}+\text{SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	500, 610, 690
$\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	500, 600, 610, 650
$\text{FeO}+\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1100
$\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$	530
$\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{SiO}_2$	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	990
$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3+\text{FeO}$	755

从第一章综述文献可知,如果 Fe_2O_3 氧化成 Fe_3O_4 可以磁选回收,但是回收率较低,因此,本研究拟将 Fe_2O_3 还原成为 Fe 的形式回收。图2-1可知,在温度大于 675°C 的还原性气氛下,铁氧化物以低价的 FeO 或单质铁的形式存在,因此还原炉料可以看成由 FeO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 等简单氧化物组成,其中与 FeO 形成低熔点化合物的主要固相反应^[56]如下表2-9所示。

表 2-9 FeO 固相反应及吉布斯自由能方程

Table 2-9 Solidreaction and Gibbs energy equations of FeO

序号	化学反应方程式	$\Delta G^\theta - T/\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2-8	$2\text{FeO}+\text{SiO}_2=2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	$\Delta G^\theta = -33.231 + 0.015T$
2-9	$\text{FeO}+\text{Al}_2\text{O}_3=\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G^\theta = -49.324 + 0.023T$
2-10	$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3+\text{FeO}$	$\Delta G^\theta = -144.51 - 0.020T$
2-11	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2+2\text{FeO}$	$\Delta G^\theta = -221.19 - 0.021T$
2-12	$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}=\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3+\text{FeO}$	$\Delta G^\theta = 31.3800 - 0.042T$
2-13	$\text{CaO}+2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2=\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2+2\text{FeO}$	$\Delta G^\theta = -56.233 - 0.019T$

如果 FeO 生成为复杂化合物将不利于其还原过程,利用表2-8中反应的氧化物

的热力学数据，计算各反应的吉布斯自由能与温度的关系，分析各反应的趋势，计算结果如图2-7所示。

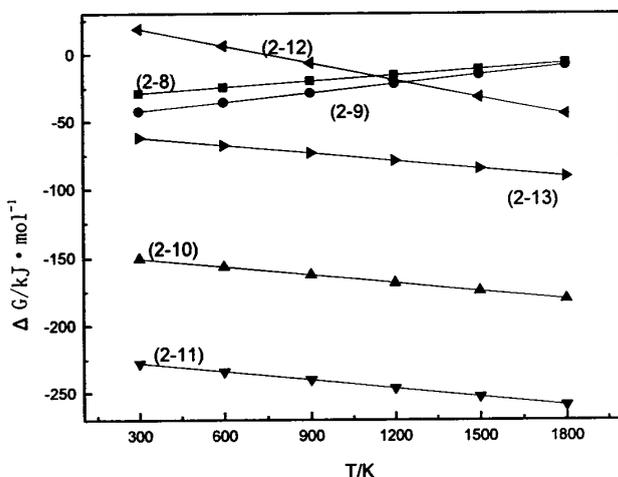


图 2-7 与 FeO 有关反应的 ΔG^{\ominus} -T 关系图

Fig 2-7 Relationship between Gibbs energy and temperature in the reaction of FeO

从图2-7可知，从热力学角度分析，(2-8)~(2-13)所有反应在研究温度范围内都可能发生，只有(2-8)和(2-9)反应的吉布斯自由能随着温度的升高而升高，其他反应吉布斯自由能都是随着温度的升高而下降，这表明 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 复杂化合物在温度升高时将发生分解，生成简单FeO、 SiO_2 和 Al_2O_3 ，即升高温度能提高赤泥中简单FeO的活度。另外，从(2-10)~(2-13)可知，当有CaO或 Na_2O 碱性氧化物存在时，升高温度会使 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与CaO或 Na_2O 反应生成 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 而放出简单化合物FeO。同理， $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 与CaO或 Na_2O 反应生成 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 而放出简单FeO。即碱性氧化物 Na_2O 或者CaO皆能从复合化合物 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 上置换出FeO，从而提高FeO的活度，促使原来复合化合物中FeO的游离出来还原成铁。因此，为了提高FeO还原成具有磁性的Fe还原率，可以通过添加 Na_2O 或者CaO等碱金属化合物的方式改善赤泥的铁氧化物的还原程度。

2.7 探索实验结果分析与讨论

铁氧化物还原反应的影响因素主要有还原温度、时间和CO浓度的影响。通过图2-7的热力学分析可知，添加一定量的碱金属化合物能改善赤泥的铁氧化物的还原程度。 CaF_2 有降低固相反应产物的熔点和黏度作用，优化传热和传质条件。因此在实验中分别添加CaO和 CaF_2 两种化合物，考察添加剂种类及用量对铁氧化物还原反应的影响。

2.7.1 还原温度与时间的影响

考虑赤泥成分复杂，还原及其他副反应较多等因素，焦炭添加量设定 20%。从图 2-1 可知，温度小于 600℃， Fe_2O_3 只能还原成 Fe_3O_4 ，温度高于 675℃， Fe_3O_4 可还原成 FeO ，而要得到 Fe ，温度必须高于 737℃。因此，设定还原温度为 600℃、700℃、800℃、900℃；烧结时间为 60 min、90 min、120 min，焦炭量为 20%，考察还原温度及时间对磁选精矿铁品位及铁的回收率的影响，实验结果如图 2-8 和图 2-9 所示。

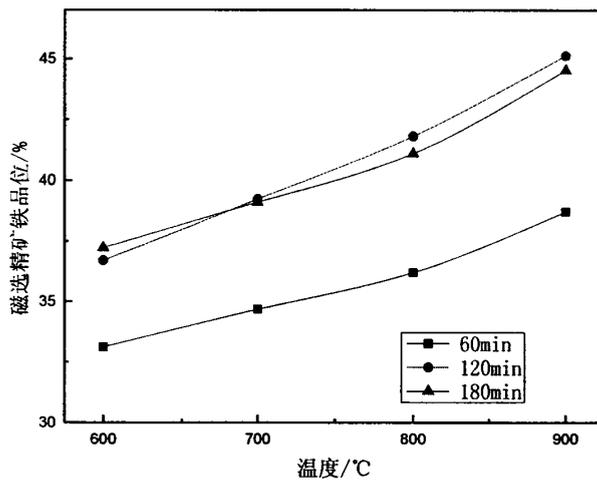


图 2-8 还原温度对磁选精矿铁品位的影响

Fig 2-8 Influence of reduction temperature on TFe in concentrate

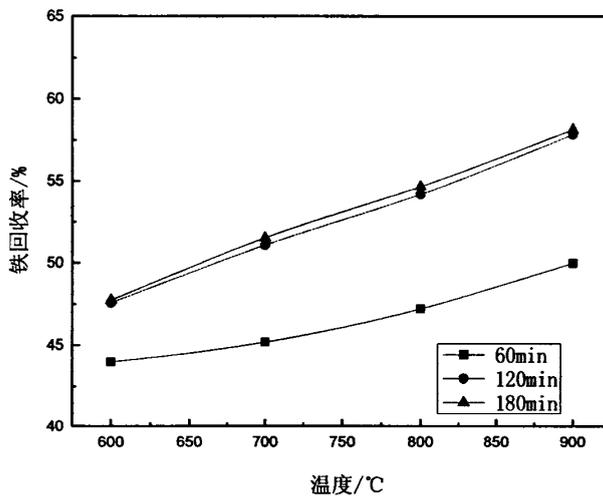


图 2-9 还原温度对铁回收率的影响

Fig 2-9 Influence of reduction temperature on the ratio of recovery iron

由图 2-8 和图 2-9 可知, 还原温度在 900℃ 以下, 磁选物料铁品位及铁的回收率随着温度的升高而升高, 但磁选精矿中铁品位都小于 50%, 铁的回收率都小于 60%。

2.7.2 焦炭量的影响

焦炭量决定着还原体系的 CO 浓度, 即决定着还原的程度和还原率。赤泥中含 T_{Fe} 为 25.45%, 假设全部以 Fe_2O_3 形式还原成单质铁, 计算理论焦炭量占赤泥重量百分数为 4.1%。在烧结温度为 900℃, 时间为 120 min, 焦炭量对磁选精矿铁品位及铁的回收率影响, 实验结果如图 2-10 所示。

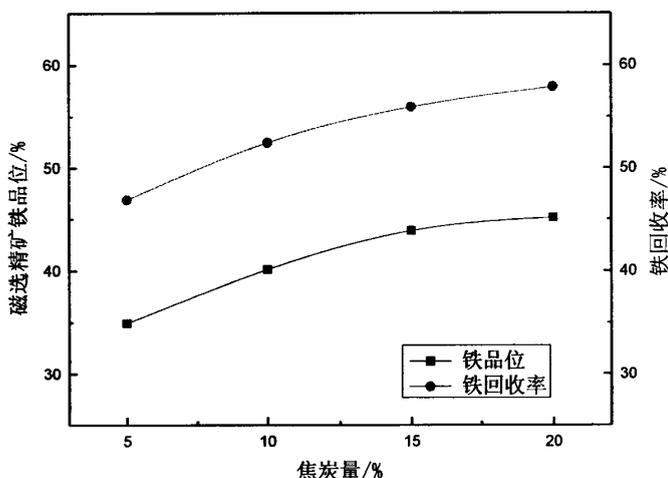


图 2-10 焦炭量对磁选精矿铁品位及铁回收率的影响

Fig 2-10 Influence of reduction temperature on TFe in concentrate and ratio recovery iron

由图 2-10 可知, 焦炭量从 5%~20% 范围, 磁选精矿铁品位及铁的回收率随着焦炭量的增加而增加, 焦炭量超过 15%, 磁选精矿铁品位及铁的回收率增速较为缓慢。可能是部分 Fe_3O_4 还原成 FeO , 但没有还原成单质 Fe , 因此, 所得的含铁物料主要是 Fe_3O_4 , 但铁品位不高, 而 FeO 形式的 Fe 不能被磁选, 所以铁回收率低, 仅仅增加焦炭量难以进一步提高磁选精矿铁品位及铁的回收率。

2.7.3 添加剂的影响

赤泥碳热还原过程, FeO 易于生成多种复杂化合物, 降低了 FeO 活度, 通过与 FeO 有关反应的热力分析得知, 添加一定量的碱金属化合物能有效地改善赤泥的铁氧化物的还原程度。为了考察添加剂种类及用量对铁还原反应过程的影响, 在还原反应中分别添加 CaO 和 CaF_2 , 在还原温度为 900℃, 时间为 120 min, 焦炭量为 20%, 添加剂的用量为赤泥的 2%~6% 范围, 实验结果如图 2-11 和图 2-12 所示。

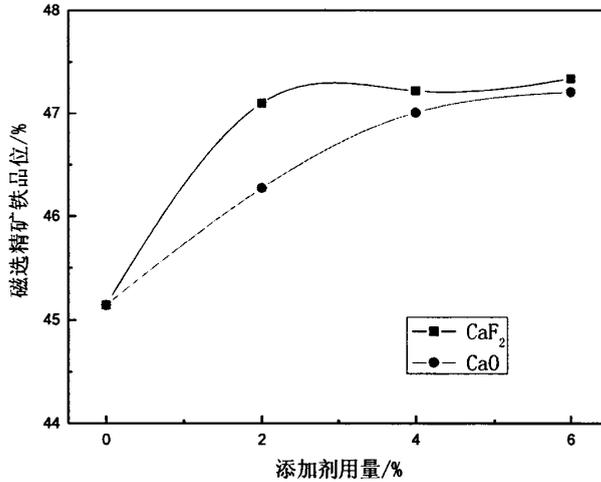


图 2-11 添加剂用量对磁选精矿铁品位的影响

Fig 2-11 Influence of content of additives on TFe in concentrate

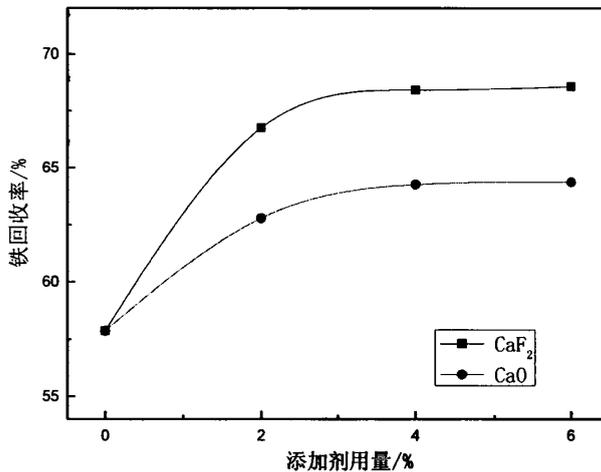


图 2-12 添加剂用量对铁回收率的影响

Fig 2-12 Influence of content of additives on recovery ratio of Fe

由图 2-11 和图 2-12 可知，添加 CaO 和 CaF₂ 能有效地促进铁氧化物还原，使得磁选精矿铁品位及铁回收率升高，因为 CaO 和 CaF₂ 易与 2FeO·SiO₂、FeO·Al₂O₃ 生成更为稳定的化合物，提高 FeO 的活度。CaF₂ 对还原反应的促进作用要大于 CaO。因此条件实验中选用 CaF₂ 为还原反应的添加剂。

2.8 条件实验结果分析与讨论

碳热还原回收铁的效率，主要通过最终磁选效果来评价，但是要将赤泥中的铁氧化物还原并经过磁选得到含铁物料，即要考虑还原过程各因素对铁氧化物

还原性能和效率的影响，又要考虑到磁选过程各因素对磁选率的影响。

影响铁氧化物还原的因素主要有还原温度、时间和 CO 浓度、CaF₂ 用量。矿物磁选主要受矿物粒度，磁场强度影响。因此在碳热还原回收铁的过程中，考察还原温度、焦炭量、还原时间、球磨时间、磁场强度、添加剂用量的影响。

2.8.1 还原温度的影响

探索实验表明，还原温度小于 1000℃，调整其他主要影响因素，但得到磁选精矿铁品位不到 50%，低于高炉炼铁对原料铁品位 (>50%) 要求，同时铁的回收率也比较低。因此想得到较高铁回收率及磁选物料较高的铁品位，必须提高温度。还原温度从 1000℃ 开始，固定还原时间为 180 min，焦炭量 20%，球磨时间为 30 min，磁场强度为 1300 GS，考察温度对所得铁产物的铁品位、铁回收率的影响，实验结果如图 2-13 所示。

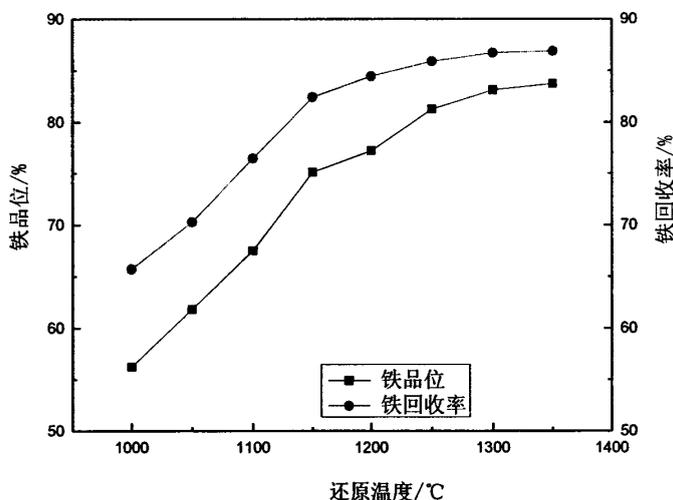


图 2-13 还原温度对铁回收的影响

Fig 2-13 Influence of reduction temperature on recovery iron

由图2-13可知，还原温度大于1000℃，含铁产物的品位及回收率增大速度较快。一方面是因为温度的升高能促使 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 等复合化合物分解而，另一方面由于CO浓度的提高而增强还原气氛，增加了还原的趋势和还原的速度。还原温度超过1150℃时，铁的回收率和含铁产物铁品位增速较慢，赤泥中FeO活度随还原过程的进行大大降低，从而导致铁回收率和含铁产物铁含量上升速度减慢。随着温度的升高，炉料融化的物料越来越多。在熔融状态下，有利于铁结晶质点的扩散，加快晶核长大、连晶。在实验过程中发现，还原温度1300℃时得到的含铁产物是颗粒大小不一的铁珠、还有部分还大量的杂质夹杂形成的含铁颗粒，此时已可形成熔融态的铁。还原温度超过1300℃，铁回收率及品位基本变化不大，因此设定实验温度为1300℃。

2.8.2 焦炭量的影响

焦炭量决定着还原体系的CO浓度，即决定着还原的程度和还原率，不同温度的焦炭消耗量不一样，所以继续寻求合理焦炭量对还原反应非常重要。选择从焦炭量为赤泥原料重量的10%开始，固定烧结温度为1300℃，烧结时间为180 min，球磨时间为30 min，磁场强度为1300 GS，考察焦炭量对碳热还原铁回收率和所得含铁产物铁品位的影响，实验结果如图2-14所示。

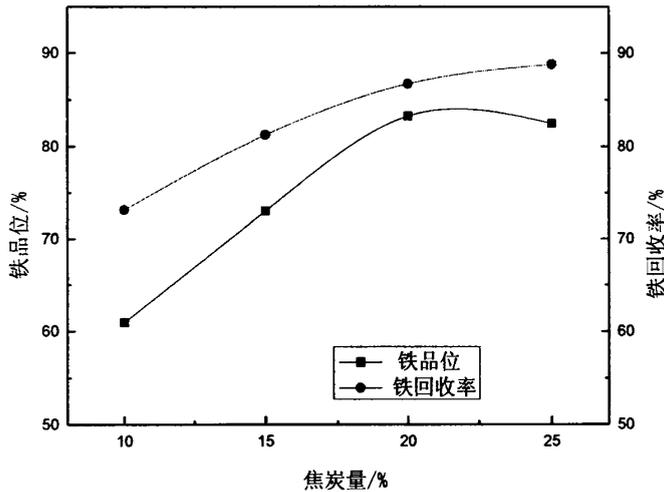


图 2-14 焦炭量对铁回收的影响

Fig 2-14 Influence of coal ration on recovery iron

由图2-14可知，铁回收率及品位随着焦炭量的增加而增大。很显然，反应体系中CO浓度随焦炭量增加而增大，促进还原反应的进行，有利于铁回收率及品位的提高。但当焦炭含量超过20%，铁品位微弱的下降，铁回收率增大较小。因为焦炭量增加，高温还原焦炭在还原烧结团块中留下的孔隙率大，同时焦炭中的CaO、Al₂O₃、SiO₂等与FeO生成2FeO·SiO₂、FeO·Al₂O₃等复杂化合物对铁晶核的形成长大起阻碍作用，导致铁品位下降，铁回收率增大。为保证较高的铁回收率，焦炭用量应选择为20%~25%。

2.8.3 还原时间的影响

在还原温度、焦炭量确定的条件下，时间对还原反应、铁渣分离起关键性作用。由于赤泥中铁元素分布较散，粒度微细又被大量的杂质包裹，还原过程中铁晶核长大过程需要克服包裹层的阻碍。因此只有足够长的还原时间才能保证铁氧化物充分还原及铁晶核长大。选择烧结时间在60~180 min范围内，固定还原温度为1300℃，焦炭含量20%，球磨时间为30 min，磁场强度为1300 GS，考察时间对铁产物品位、铁回收率的影响，实验结果如图2-15所示。

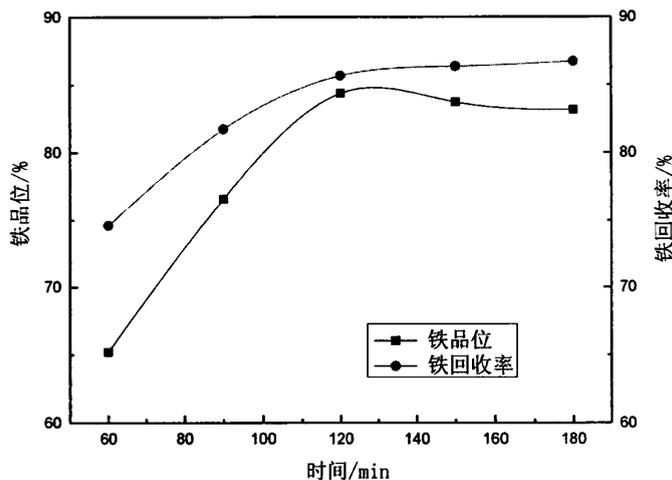


图 2-15 还原时间对铁回收的影响

Fig 2-15 Influence of reduction time on recovery iron

由图2-15可知，还原时间达到120 min时，铁回收率及品位曲线基本不变，说明还原反应及铁渣分离过程基本结束。还原时间超过120 min，铁品位出现下降趋势，随着时间的延长焦炭消耗将尽，体系CO浓度而降低，还原气氛减弱，甚至可能出现氧化气氛导致生成的铁二次氧化。因此，烧结时间为120 min时铁品位及回收效果较好。

2.8.4 添加剂（CaF₂）用量的影响

通过前面的探索实验可知，在还原温度为600℃~900℃之间，添加一定量的CaF₂能有效地提高FeO的活度，优化传热和传质条件的作用，促使铁氧化物还原反应的进行。但在不同的温度、时间、焦炭量的条件下，添加剂所起的作用大小不一样，因此，实验中固定烧结温度为1300℃，烧结时间为120 min，球磨时间为30 min，磁场强度为1300 GS，考察CaF₂用量对含铁产物铁品位、回收率的影响，结果如图2-16所示。

由2-16图可知，添加CaF₂能明显的提高铁回收率及品位。因为高温条件下CaF₂离解出来的F⁻可代替O²⁻促使硅氧络阴离子解体，分裂成较小的络合阴离子，降低了炉渣黏度^[54]，有利于铁结晶质点的扩散、迁移，从而促进铁晶核的长大，同时CaF₂易与2FeO·SiO₂、FeO·Al₂O₃生成更为稳定化合物，提高FeO的活度。CaF₂用量超过2%，铁回收率曲线趋于平缓，但含铁产物铁品位曲线仍在呈上升趋势。CaF₂添加剂用量超过4%，含铁产物铁品位曲线趋于平缓，铁的回收率也变化不大，CaF₂的合理添加量应为4%。

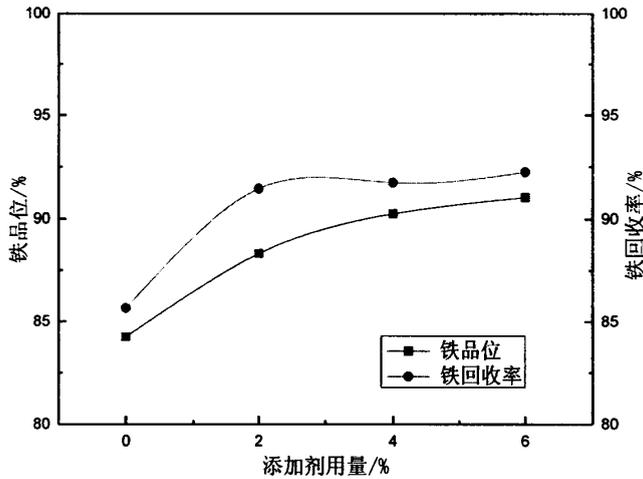


图 2-16 CaF₂ 用量对铁回收率的影响

Fig 2-16 Influence of content of additives on recovery iron

2.8.5 球磨时间的影响

为了将含铁物料与赤泥中其它物料分离，采取磁选的方式将具有磁性的含铁物料分选出来。磁选效果受矿物粒度大小影响，因此还原结束后，将物料进行球磨，降低物料的颗粒，提高磁选效果。固定烧结温度为1300℃，烧结时间为120 min，焦炭含量为20%，磁场强度为1300 GS，考察球磨时间对磁选含铁物料中铁品位及铁的回收率的影响。结果如图2-17所示。

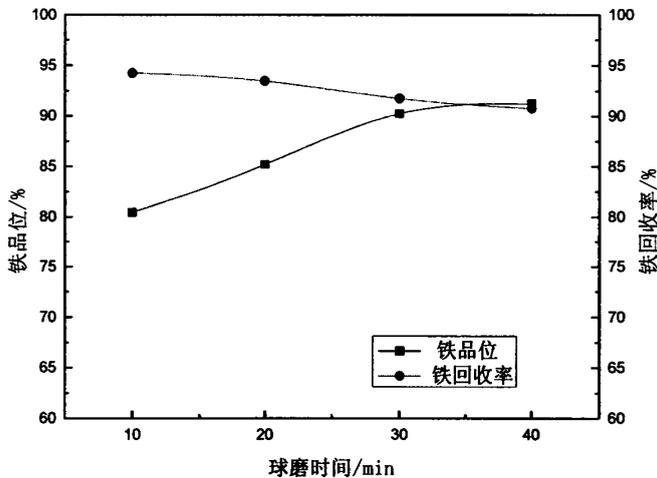


图 2-17 球磨时间对铁回收的影响

Fig 2-17 Influence of milling time on recovery iron

由图2-17可知，球磨时间从20 min延长到60 min，磁场精矿铁品位从80.43%提高到91.25%，铁回收率从94.25%下降到89.78%。延长球磨时间能细化矿石粒

度,促使铁与其他矿物颗粒分离,有利于提高铁品位,铁的回收率也随之降低。根据实验结果,球磨时间超过30 min,磁选精矿铁品位升高不大。因此,设定实验球磨时间30 min。

2.8.6 磁场强度的影响

在整个铁氧化物还原过程及铁渣分离过程中,一定区域内铁氧化物还原程度、晶核形成长大程度和铁渣分离效果不同,造成含铁颗粒铁品位不同,选择合理的磁场强度对磁选过程非常重要。

磁选实验中固定烧结温度为1300℃,焦炭量为20%,烧结时间为120 min,球磨时间为30 min,考察磁场强度对铁品位、回收率的影响,结果如图2-18所示。

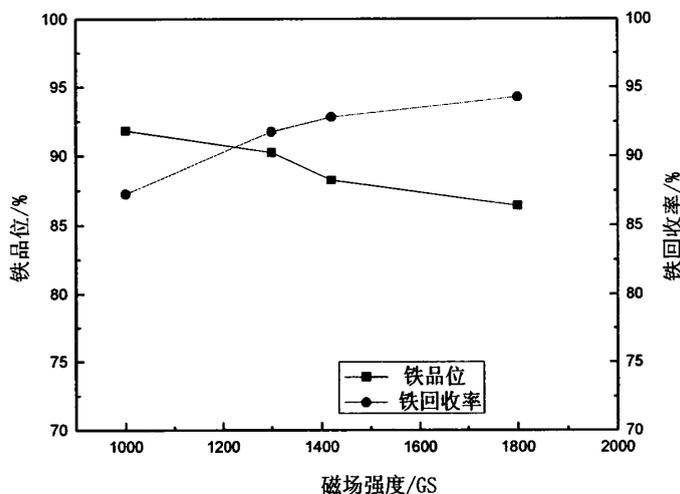


图 2-18 磁场强度对铁回收的影响

Fig 2-18 Influence of magnetic field intensity on recovery iron

由图2-18中可知,磁场强度从1000 GS增到1800 GS,铁品位从91.83%降到85.42%,回收率从86.26%提高到97.27%,磁场强度增大将一些弱磁性的含铁物料和其它物料也磁选出来,在保证回收率的情况下,兼顾铁品位,因而磁场强度取1300 GS比较合理。

2.8.7 磁选含铁物料和磁选渣分析

为确定还原产物和磁选渣的成分与物相,选择还原温度为1300℃,还原时间为120 min,焦炭含量为20%,球磨时间为30 min, CaF₂用量为4%时,磁场强度为1000 GS的实验条件下得到的磁选含铁物料和磁选渣分析。

(1) 对磁选含铁物料进行化学成分及X射线衍射分析,结果如表2-10和图2-19所示。

表 2-10 磁选含铁物料化学成分

Table 2-10 Chemical composition of Fe concentrate

元素成分	Fe	C	Si	Al	Ca	P	S
W/%	90.25	3.4	1.45	2.62	1.04	0.02	0.04

表2-10的分析结果表明，磁选含铁物料中铁品位为90.25%，铁的回收率为92.75%，硅、硫、磷等杂质含量较低。

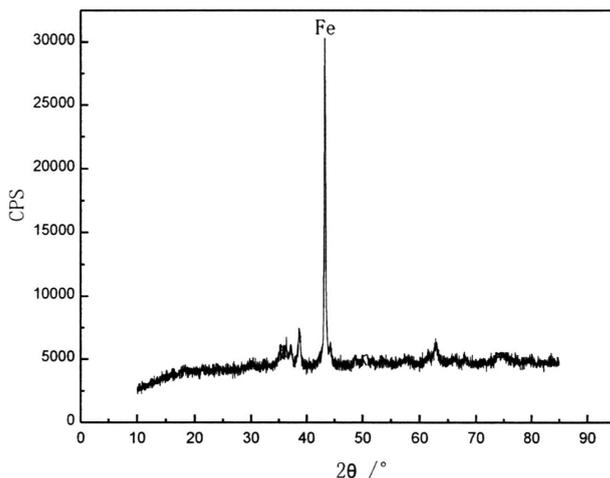


图 2-19 磁选含铁物料 XRD 图谱

Fig 2-19 X ray diffraction (XRD) pattern of iron ore

从图 2-19 可以看出，磁选含铁物料中主要的物相为单质铁。

(2) 磁选渣中分析

对磁选渣进行X射线衍射分析，结果如图2-20所示。

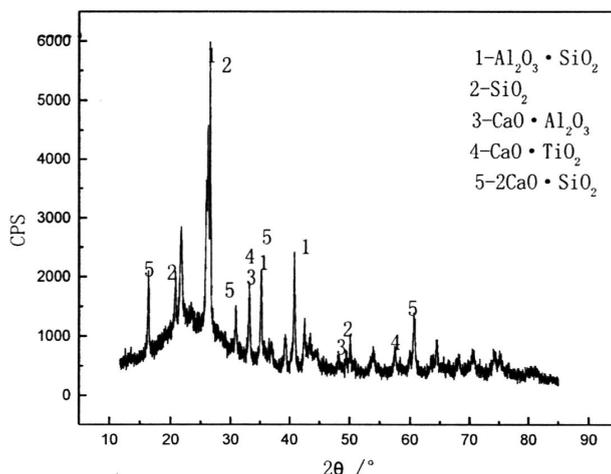


图 2-20 磁选渣 XRD 图谱

Fig 2-20 X ray diffraction (XRD) pattern of magnetic separation slag

由图2-20可知，磁选渣中主要物相为 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 、 SiO_2 、 $CaO \cdot Al_2O_3$ 、

$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。

通过还原过程铝元素的物料平衡计算得出,磁选渣中氧化铝的含量为17.11%,与原赤泥中的氧化铝含量相差非常小,铝硅比为1.04。采用不同组成的碱液溶出磁选渣回收氧化铝,回收率仅为20%~30%。

2.9 本章小结

通过对拜耳法赤泥还原、球磨和磁选的处理,可以有效回收赤泥中的铁,结论如下:

(1) 在相对较低的温度下,赤泥中的Fe不能充分还原,因此铁回收率低。要提高赤泥铁的回收率,碳热还原的温度必须大于1000℃。

(2) 碳热还原回收赤泥中的铁实验在还原温度为1300℃、时间为120min、焦炭量为20%、球磨时间为30min、磁场强度为1300GS,得到含铁物料铁品位为84.25%,回收率为87.08%。

(3) 添加适量的 CaF_2 ,能有效地提高FeO的活度,改变铁氧化物的还原程度,在 CaF_2 为4%,磁选含铁物料铁品位为90.25%,铁的回收率为91.75%。

(3) 磁选所得的含铁物料,其中主要物相为单质Fe,同时含有少量Al、Si、Ca、P、S等元素,分离铁后的渣,渣中铝硅比为1.04,采用碳热还原法进行拜耳法赤泥中铁的回收是可行的,但其中的氧化铝必须采用烧结法才能回收。

第三章 碱石灰烧结-溶出回收赤泥中的氧化铝

从表2-2可知,实验所用的拜耳法赤泥中,除含有25.45%的铁外,还含有17.3%的氧化铝。采用碳热还原法只能回收其中的铁,剩下的渣铝硅比小,采用简单的碱液溶出回收氧化铝非常地低。因此本章主要考虑回收赤泥中的氧化铝,同时分析溶出回收氧化铝后的溶出渣中的铁含量。根据氧化铝的特性,即可以用酸法也可用碱法的方式,将赤泥中的铝氧化物浸取到溶液中回收。酸法浸出回收氧化铁和氧化铝的缺点是酸消耗量大、赤泥过滤性差、设备腐蚀严重等。如采用碱石灰烧结-溶出回收氧化铝,可利用联合法或烧结法企业现有的烧结工艺及设备进行赤泥的处理,即可回收有价金属,避免重复建设,从而有效地降低回收成本。为了达到提高氧化铝回收率的目标,需要对影响赤泥中氧化铝回收率的因素进行研究,其中包括烧结过程和溶出过程工艺条件的选择与优化。

3.1 实验原理

拜耳法赤泥主要含有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 和 Na_2O 等,烧结过程中反应比较复杂,为了研究烧结过程中可能发生的反应以及主要的产物,需要对烧结过程可能发生的反应进行热力学分析。其中可能发生的反应方程式如表3-1所示,通过查找各氧化物的热力学数据^[54],通过计算得出各反应的吉布斯自由方程式,结果如表3-1所示。

表 3-1 烧结反应与吉布斯自由能方程式

Table 3-1 Chemical reaction and Gibbs energy equations of sintering reaction

序号	反应方程式	$\Delta G^\ominus - T/k\cdot\text{mol}^{-1}$
3-1	$\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G^\ominus = -172.8 - 0.015T$
3-2	$\text{Na}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta G^\ominus = -87.03 - 0.014T$
3-3	$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta G^\ominus = -16.77 - 0.018T$
3-4	$2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta G^\ominus = -35.99 - 0.021T$
3-5	$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\Delta G^\ominus = -136.82 + 0.0005T$
3-6	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\Delta G^\ominus = -89.12 - 0.039T$
3-7	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta G^\ominus = -81.78 - 0.00053T$
3-8	$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G^\ominus = -6.71 - 0.035T$

利用表3-1中反应的氧化物的热力学数据,计算各反应的吉布斯自由能与温度的关系,分析各反应的趋势,计算结果如图3-1所示。

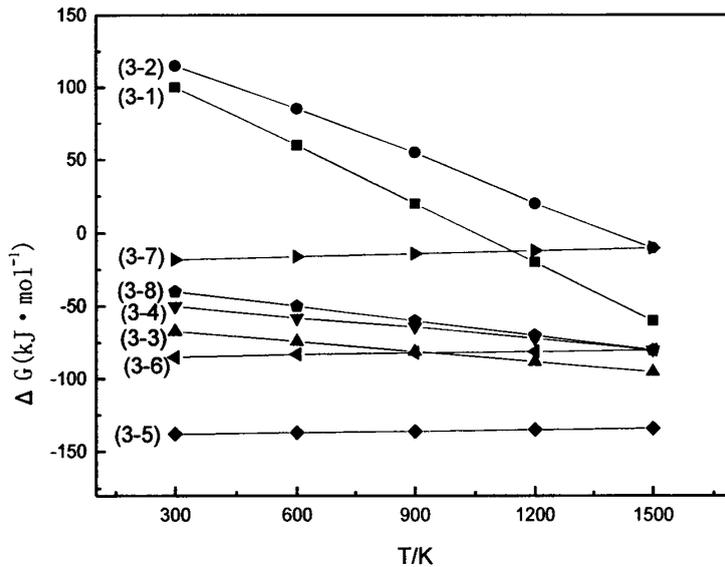
图 3-1 烧结反应的 $\Delta G^\ominus - T$ 关系图

Fig 3-1 Relationship between Gibbs energy and temperature in the sintering reaction

分析图 3-1 的各曲线的变化和 Related 物质的性质可知:

(1) 在300~1500K温度范围内, 生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的反应的吉布斯自由能随温度的升高而下降, 升高温度有利于这两种产物的生成。其他反应的标准吉布斯自由能小于零, 而且吉布斯自由能随着温度的升高而下降。这些反应的产物在常温、常压下是稳定的, 而且随着温度的升高, 反应发生的趋势越来越大。

(2) 生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的吉布斯自由能比生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 更负, 即 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 比 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 更稳定。因此 Al_2O_3 将可以从 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中置换 Fe_2O_3 , 生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的生成反应的吉布斯自由能最小, 因此 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 最为稳定。

(3) $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 生成反应吉布斯自由能比生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 更小, 说明 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 比 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 更稳定。因此可以通过添加 CaO 与 Fe_2O_3 结合 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 避免生成大量的铁酸钠。反应(3-8)的吉布斯自由能为负值, 烧结过程这些复杂化合物的生成降低了熟料中氧化铝的回收率。

3.2 实验原料

碱石灰烧结-溶出法回收氧化铝中所用的赤泥同2.2章节使用的赤泥。

3.3 实验试剂和设备

3.3.1 实验试剂

除了赤泥原料外,进行碱石灰烧结-溶出法回收氧化铝实验过程中所用药品和试剂的等级与生产厂家如表 3-2 所示。

表 3-2 实验药品试剂一览表
Table 3-2 Drug and reagent of experiment

药品试剂名称	等级	备注
碳酸钠 (Na_2CO_3)	AR	西陇化工股份有限公司
氧化钙 (CaO)	AR	湖南株洲市化学工业研究所
碳酸钙 (CaCO_3)	AR	湖南株洲市化学工业研究所
乙二胺四乙酸钠 (EDTA)	AR	天津科密欧化学试剂有限公司
硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)	AR	天津科密欧化学试剂有限公司
氢氧化钠 (NaOH)	AR	西陇化工股份有限公司
醋酸钠 (CH_3COONa)	AR	株洲市化学工业研究所
乙酸 (CH_3COOH)	AR	国药集团化学试剂有限公司
可溶性淀粉	AR	天津科密欧化学试剂有限公司
酚酞	AR	天津科密欧化学试剂有限公司
二甲基酚橙	AR	天津科密欧化学试剂有限公司

3.3.2 实验设备

本章所采用实验设备部分同 2.3.2 章节,外加 JB50-D 型增力电动搅拌机 DF-1015,上海标本模型厂生产。

3.4 实验方法及流程

3.4.1 烧结过程

赤泥、碳酸钠、石灰按比例配料, CaO 的配量应满足 $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2]=2$, $[\text{CaO}]/[\text{TiO}_2]=1$, $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]=1\sim 2$, ($[\]$ 表示物质的量,单位为 mol,本文其它地方出现,均代表物质的量)。 Na_2CO_3 的配量应符合 $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=1$, $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 为实验需考察的影响因素之一,采用烧结熟料中控制熟料生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 量所占质量百分数来表示,用 $w(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 表示。称取一定量的混匀生料装入刚玉坩埚中,置于马弗炉中设定烧结温度、时间进行烧结,烧结结束后取出冷却至室温,熟料经称重、磨细备用。

3.4.2 溶出过程

准确称取烧结熟料(试样应预先过100目筛)10.0000g, 移取一定体积的调整液混合加入到烧杯中, 用玻璃棒将熟料搅散, 将烧杯放入装有热电偶的水浴槽中进行, 装上搅拌器, 控制在溶出温度和溶出时间, 溶出液进行减压过滤, 进行取样、过滤、稀释、分析溶液中氧化铝的浓度。溶出装置如3-2所示。

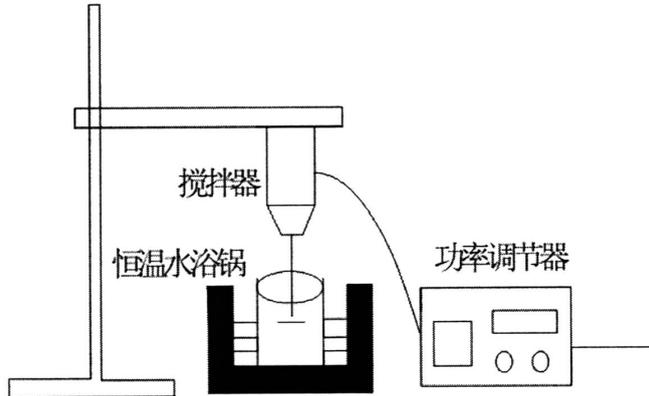
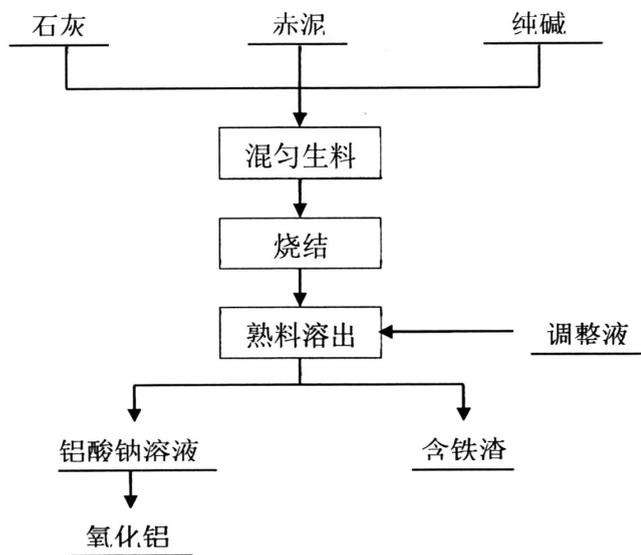


图 3-2 碱性浸出实验装置示意图

Fig 3-2 Diagrammatic sketch of equipment in alkaline leaching

3.4.3 实验流程

碱石灰烧结-溶出法与烧结法生产氧化铝类似, 就是通过高温烧结过程, 将 Al_2O_3 转化成可溶性的铝酸钠, 其实验流程如图 3-3 所示, 其中关键步骤就是烧结和溶出。



3-3 碱石灰烧结回收氧化铝实验流程

Fig 3-3 Flow sheet of alkali lime sintering-leaching experiment

3.5 分析方法

(1) 氧化铝浓度分析

在100 ml锥形瓶中，移入定量的铝酸钠溶液，然后移取一定体积的EDTA于锥形瓶中，同时加盐酸，然后加热煮沸，加2滴酚酞，趁热用氢氧化钠滴定至微红色，然后用水冲洗冷却，加入10 ml左右的醋酸-醋酸钠缓冲溶液，3滴二甲酚橙溶液，然后用硝酸锌从棕黄色回滴到棕红色，即为终点。

$$C_{(Al_2O_3)} = \frac{51(M_{EDTA}V_{EDTA} - M_{Zn(NO_3)_2}V_{Zn(NO_3)_2})}{V_{\text{取样}}} \quad (3-9)$$

式中：

M_{EDTA} —EDTA标准液的摩尔浓度， $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

V_{EDTA} —滴定时加入的EDTA标准液的体积，ml；

$M_{Zn(NO_3)_2}$ — $Zn(NO_3)_2$ 标准液的摩尔浓度， $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

$V_{Zn(NO_3)_2}$ —滴定时所消耗的 $Zn(NO_3)_2$ 标准液的体积，ml；

$V_{\text{取样}}$ —取样体积，ml。

(2) 氧化铝回收率计算：

$$\eta_{(Al_2O_3)} = \frac{C_{(Al_2O_3)} \times V \times M_{(Al_2O_3)}}{\text{原赤泥量} \times 17.3\%} \quad (3-10)$$

V —溶出液的体积，ml。

$C_{(Al_2O_3)}$ —溶出液中 Al_2O_3 浓度

$M_{(Al_2O_3)}$ — Al_2O_3 摩尔质量

3.6 实验结果分析与讨论

烧结过程和熟料溶出过程贯穿着一个总的目的，就是要 Al_2O_3 和 Na_2O 进入溶液而与杂质分离，因而必须结合熟料的溶出过程来研究烧结过程。

拜耳法赤泥烧结反应主要受烧结温度、烧结时间、 $[CaO]/[Fe_2O_3]$ 比、 $w(Na_2O \cdot Fe_2O_3)$ 的影响，熟料溶出反应与溶出温度、时间、液固比、浸出液浓度组成等因素有关。

3.6.1 烧结温度的影响

烧结温度不仅与烧结反应速度有关，而且还有烧结熟料的气孔率、密度、强度和比表面积等物理性质有关。

固定烧结时间为 30 min, 配料中 $w(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为 10%, 熟料溶出温度 80°C , 溶出时间 20 min, 液固比为 4, 浸出液苛性碱(Na_2O_k)浓度为 40 g/L, 碳碱(Na_2O_c)浓度为 10 g/L 组成, 考察烧结温度对氧化铝回收率的影响, 结果如图 3-4 所示。

由图 3-4 可知, 烧结温度从 1000°C 到 1150°C , 氧化铝回收率先升高后下降, 在 1050°C 时, 氧化铝回收率较好。在实验中发现, 烧结温度在 1150°C , 炉料大面积熔化, 冷却得到难以破碎、气孔率低的烧结熟料, 氧化铝回收率较低。 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比为 1 和 1.5 时的氧化铝回收率明显高于 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比为 2, 由于烧结产物同时存在 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比为 2 时, 过量的 CaO 在熟料溶出时转化为 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 沉淀, 降低 Al_2O_3 回收率。

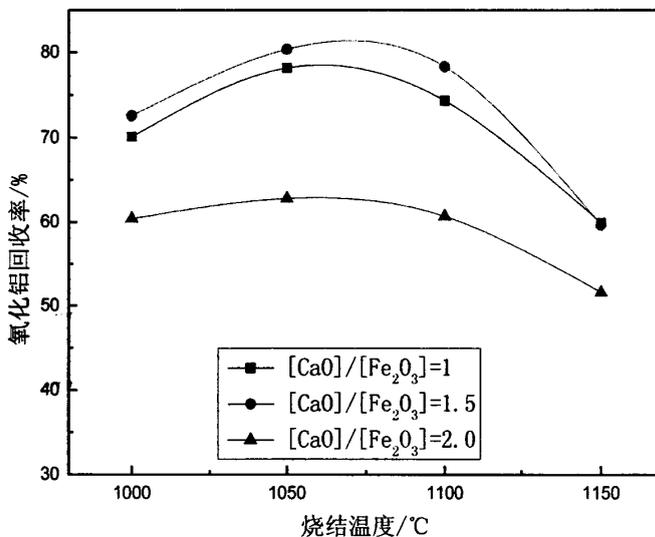


图 3-4 烧结温度对氧化铝回收率的影响

Fig 3-4 Influence of sintering temperature on alumina extraction rate

3.6.2 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比的影响

为了能让赤泥中的 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 等生成不溶性 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。CaO 的配量需满足生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 所需的量。

CaO 与 Fe_2O_3 反应主要生成 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 从前面烧结过程原理分析可知, 常压下这两种化合物生成反应的吉布斯自由能大小相近。因此一定烧结温度、时间下, 烧结产物中可能同时存在这两种产物。即 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比应该在 1~2 之间。由 3-4 图可知, $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比为 1 和 1.5 时的氧化铝回收率明显高于 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比为 2 时的回收率。因此, $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比在 1.0~1.6 范围, 烧结温度为 1050°C , $w(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为 10%, 溶出温度 80°C , 时间 20 min, 液

固比为 4，溶出液 Na_2O_k 浓度为 40 g/L， Na_2O_c 浓度为 10 g/L，考察 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比对氧化铝回收率的影响，结果如图 3-5 所示。

由图 3-5 可知， $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比在 1.0~1.6 之间，氧化铝回收率随 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比增大先升高后下降。在相同的烧结温度和时间下， $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比较低，烧结反应 Na_2O 和 Fe_2O_3 生成的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 量多，炉料熔点降低，得到气孔率低，比表面小的烧结熟料，从而使得氧化铝回收率下降。 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比高时，多余的 CaO 在炉料烧结过程基本以游离的形式存在， CaO 溶出时易与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 产生 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 沉淀。 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比为 1.4 时，氧化铝回收率较理想。

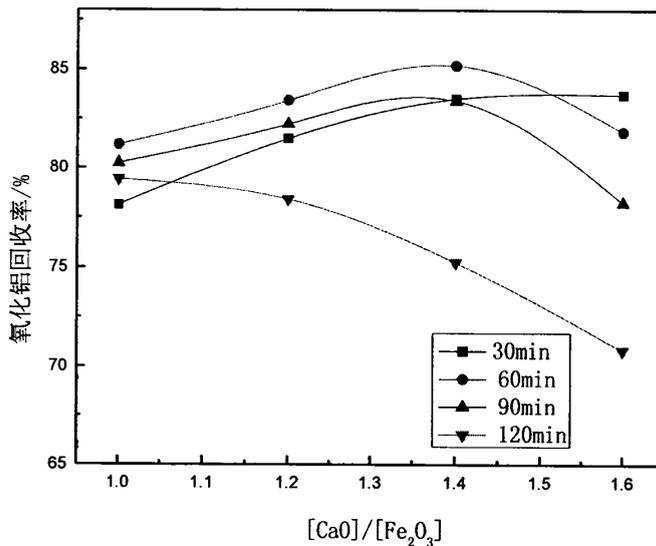


图 3-5 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 对氧化铝回收率的影响

Fig 3-5 Influence of $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ on alumina extraction rate

3.6.3 烧结时间的影响

通过图 3-5 可以看出，烧结时间为 30 min、60 min、90 min 的熟料的氧化铝回收率明显高于烧结时间 120 min。

固定烧结温度为 1050℃， $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 为 1.4，溶出温度 80℃，溶出时间 20 min，液固比为 4，浸出液 Na_2O_k 浓度为 40 g/L， Na_2O_c 浓度为 10 g/L，烧结时间从 30 min 开始，探索烧结时间对氧化铝回收率的影响，结果如图 3-6 所示。

由图 3-6 可知，烧结时间为 30~50 min 的范围内，延长烧结时间有利于氧化铝溶出，烧结反应时间越长， Na_2O 与 Al_2O_3 反应越充分，氧化铝溶出越高。当烧结时间超过 50 min，氧化铝的回收率曲线基本不变。当烧结时间太短， $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 等不溶性三元化合物来不及分解^[2]，导致 Al_2O_3 回收率下降。当烧结时间太长时，

Na₂O 与 Fe₂O₃ 反应生成的低熔点化合物增多，形成气孔率低，坚硬又难磨的熟料，因此引起氧化铝回收率的下降。烧结时间为 50 min，氧化铝的回收率较理想。

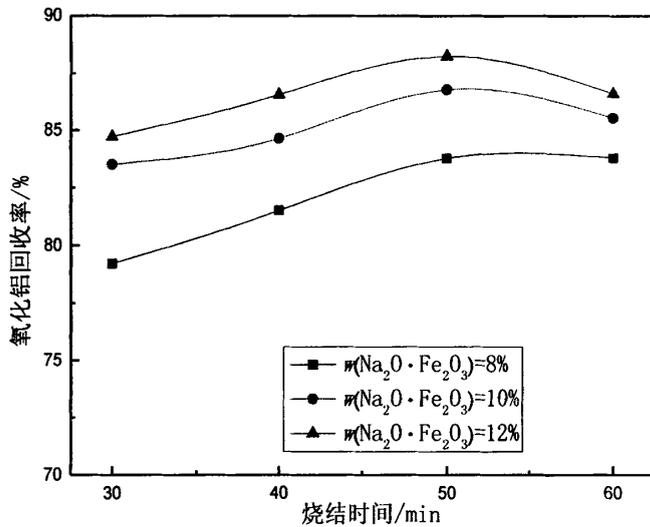


图 3-6 烧结时间对氧化铝回收率的影响

Fig 3-6 Influence of sintering duration time on alumina extraction rate

3.6.4 w(Na₂O · Fe₂O₃)的影响

熟料中 w(Na₂O · Fe₂O₃)与气孔率、粒度、比表面等性质有关。固定烧结温度为 1050℃，烧结时间为 50 min，[CaO]/[Fe₂O₃]为 1.4，熟料溶出温度 80℃，溶出时间 20 min，液固比为 4，浸出液 Na₂O_k浓度为 40 g/L，Na₂O_c浓度为 10 g/L，考察 w(Na₂O · Fe₂O₃)对氧化铝回收率的影响，结果如图 3-7 所示。

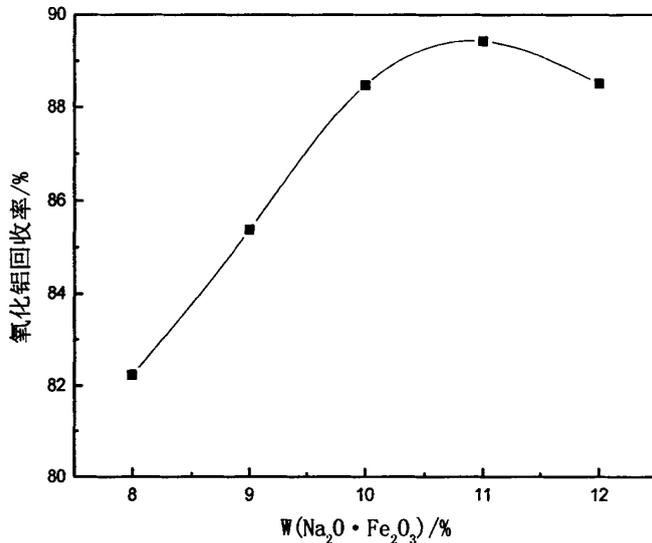
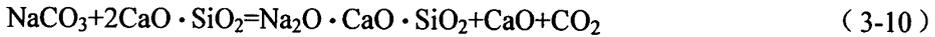


图 3-7 w(Na₂O · Fe₂O₃)对氧化铝回收率的影响

Fig 3-7 Influence of w(Na₂O · Fe₂O₃) on alumina extraction rate

由图 3-7 可知, $w(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 配量从 8~12%, 氧化铝回收率先增后降, $w(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 配量为 11%, 氧化铝回收率最大。 $w(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 配量超过 11%, 氧化铝回收率曲线呈下降趋势。因为烧结多于生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的碱会与原硅酸钙发生如下反应:



生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 使 Na_2O 的回收率降低, 游离的 CaO 在溶出时易形成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 造成氧化铝回收率下降^[2]。 Na_2CO_3 配入量不足, 导致 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 复杂化合物的生成, 影响氧化铝的溶出。

3.6.5 烧结料分析

赤泥配料在烧结温度为 1050°C , 烧结时间为 50 min, $w(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为 11%, $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 为 1.4 条件下烧结, 对其烧结所得熟料进行 X 射线衍射分析, 分析结果如图 3-8 所示。

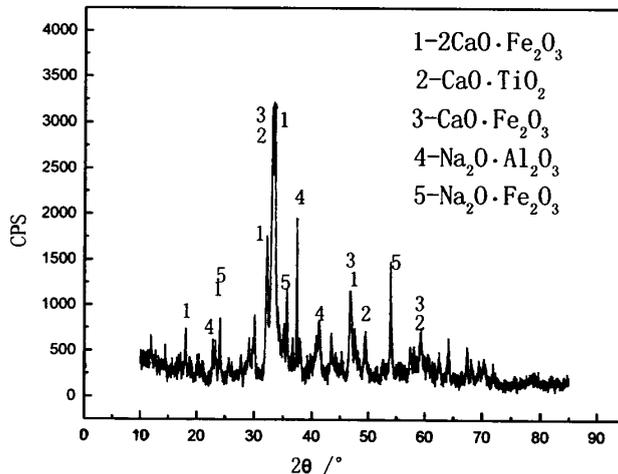


图 3-8 烧结熟料 XRD 图谱

Fig 3-8 X ray diffraction (XRD) pattern of sintering ore

由图 3-8 可知, 赤泥烧结熟料主要物相为 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

3.6.6 溶出温度的影响

溶出反应速度与溶出温度密切相关, 在烧结温度为 1050°C , 烧结时间为 50 min, $w(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为 11%, $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 为 1.4 条件下烧结得到的熟料进行溶出 (考察溶出过程影响因素均为上述烧结条件下得到的熟料)。因此, 固定液固比 5:1、溶出时间为 30 min, Na_2O_K 浓度分别为 20 g/L、60 g/L、100 g/L, Na_2O_C 浓度为 10 g/L, 考察不同溶出时间下, 溶出温度对回收率的影响, 结果如图 3-9

所示。

由图 3-9 可知,随着溶出温度的升高, Al_2O_3 回收率明显提高。当溶出温度大于 80°C 时,氧化铝回收率有下降趋势。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 溶出过程属于放热反应,溶出温度过高不利于 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的溶出,加剧了 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 反应。温度太低,熟料中的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 溶出不完全。 Al_2O_3 回收率在 80°C 较好。

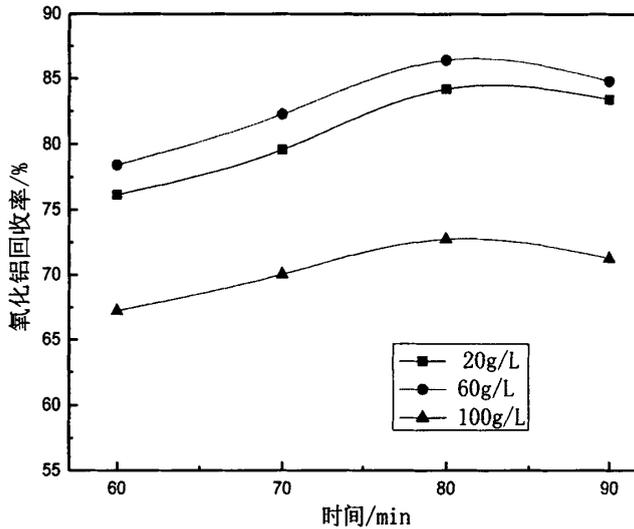


图 3-9 溶出温度对氧化铝回收率的影响

Fig 3-9 Influence of temperature on the content of alumina extraction rate

3.6.7 Na_2O_k 浓度的影响

浸出液中 Na_2O_k 即溶液中苛性碱的浓度, Na_2O_k 浓度高,溶液的溶出能力强, Na_2O_k 浓度的提高即可促进 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的溶解,也可加快 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的分解,使溶液中 SiO_2 含量增加,即增加后续过程中除硅的压力,又会由于与硅的共沉淀造成 Al_2O_3 的损失。在温度 80°C , 时间为 30 min, Na_2O_k 浓度为 10 g/L, 在液固比为 2:1, 5:1, 10:1, 考察 Na_2O_k 浓度对氧化铝回收率的影响, 结果如图 3-10 所示。

由图 3-10 可知, 溶出液 Na_2O_k 浓度 20 g/L 上升到 80 g/L, 氧化铝回收率相升高后降低, Na_2O_k 浓度为 40 g/L, 氧化铝的回收率指标较好。 Na_2O_k 浓度小于约 50 g/L, 液固比低有利于氧化铝溶出。 Na_2O_k 浓度大于约 50 g/L, 液固比高有利于氧化铝溶出。 Na_2O_k 浓度太高, 溶出过程中易发生 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 二次反应, 导致氧化铝回收率降低。 Na_2O_k 浓度太低, Na_2O_k 向熟料表面的扩散速率比较慢, 熟料表面 Na_2O_k 的浓度低, 溶出反应速率降低。

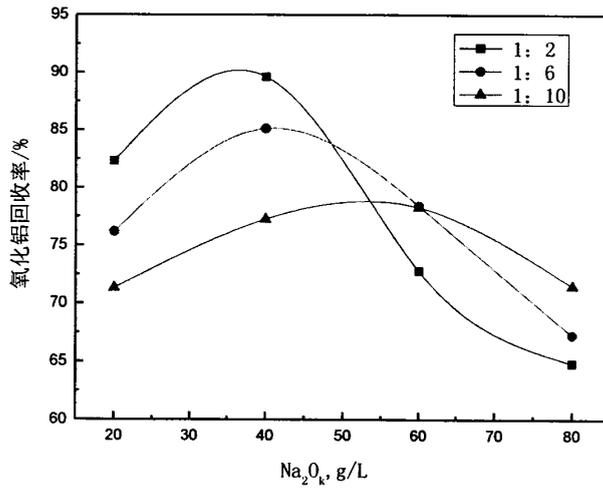


图 3-10 Na₂O_k 浓度对氧化铝回收率的影响

Fig 3-10 Influence of sodium carbonate concentration on alumina extraction rate

3.6.8 液固比的影响

图 3-10 的结果明显表示溶液的液固比对烧结熟料中的 Na₂O · Al₂O₃ 的溶出影响较大，液固比与溶出渣的沉降速度有关，Na₂O_k 浓度为 40 g/L、Na₂O_c 浓度为 10 g/L、温度 80℃，考察液固比对氧化铝回收率的影响，结果如图 3-11 所示。

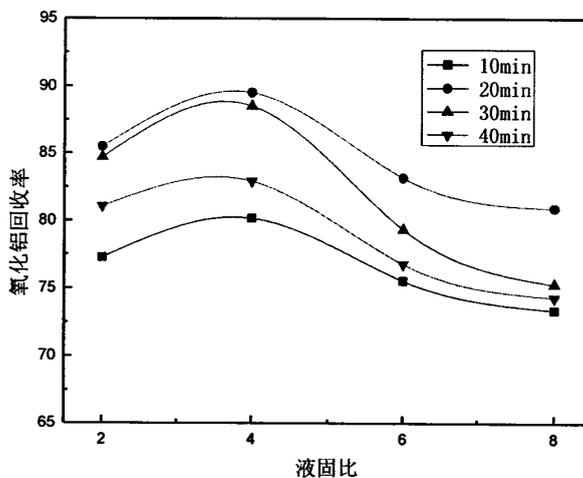


图 3-10 液固比对氧化铝浸出率的影响

Fig 3-10 Influence of ratio of liquid on alumina extraction rate

由图 3-11 可知，熟料溶出的液固比在 2~8 范围内，氧化铝回收率先升后降。液固比大，浸出反应进行得快，氧化铝溶出高。液固比为 4，氧化铝回收率达到 89.52%。液固比大于 4 时，氧化铝的回收率曲线呈下降趋势，因此较适合

的液固比为 4。

3.6.9 溶出时间的影响

合理的溶出时间有利于熟料中有效成分的溶出，同时减少原硅酸钙的分解造成碱和氧化铝的损失。因此固定 Na_2O_k 浓度为 40 g/L、 Na_2O_c 浓度为 10 g/L、液固比 4: 1、温度 80℃，考察溶出时间对氧化铝回收率的影响，实验结果如图 3-12 所示。

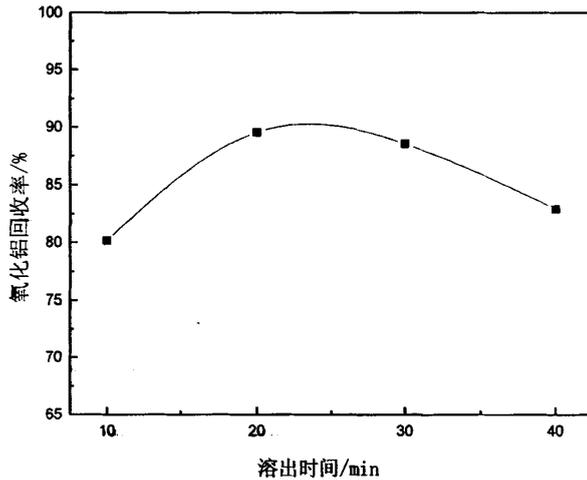


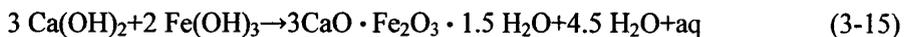
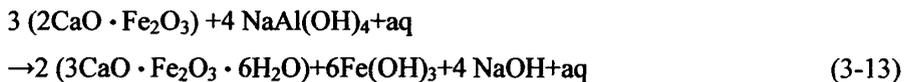
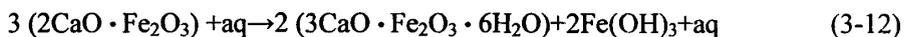
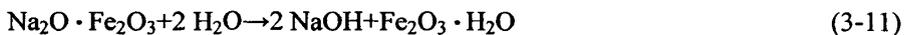
图 3-11 溶出时间对氧化铝浸出率的影响

Fig 3-11 Influence of leaching time on alumina extraction rate

由图 3-12 可知， $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的溶出反应在 20 min 内基本结束，当溶出时间为 20 min 时，氧化铝回收率可达到 89.52%。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 在 0.5mol 的 NaOH 溶液中溶解热高达 66.60 KJ/mol，溶出反应的速度是相当快的。溶出时间太长， $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 易与 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 发生二次反应，增加碱的消耗量，导致氧化铝的溶出再损失。

3.6.10 溶出渣分析

烧结熟料中含铁化合物主要为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，在碱液溶出时可能发生下列反应：



溶出渣中铁主要以非磁性的 Fe_2O_3 存在, 通过对铁元素反应前后的物料平衡计算, 得出溶出渣中含 Fe 约为 17.69%, 低于原赤泥中含 Fe 为 25.45%。因为在烧结配料过程加入了大量的 NaCO_3 和 CaO , 增大了反应的物料量, 导致溶出渣中 Fe 品位变低。

3.7 本章小结

本章对烧结过程可能发生的反应进行热力学分析, 然后开展了碱石灰烧结-溶出回收氧化铝实验研究, 得到如下结论:

(1) 烧结反应热力学分析表明, 生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的吉布斯自由能比生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 更负, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的生成反应吉布斯自由能比生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 更小, 因此可以通过添加 CaO 与 Fe_2O_3 生成 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的方式来减少 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 生成量。

(2) 碱石灰烧结-溶出回收氧化铝, 在烧结温度为 1050°C , 烧结时间为 50 min, $w(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为 11%, $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 为 1.4 可以得到高质量的熟料。

(3) 在上述烧结条件的熟料在溶出温度为 80°C , 时间为 20 min, 液固比为 4, 浸出液 Na_2O_k 浓度为 40 g/L, Na_2O_c 浓度为 10 g/L, 氧化铝回收率可达到 89.52%。

(4) 溶出后产生的渣, 含 Fe 约为 17.69%, 含 Fe 太低增加了溶出渣中铁回收的难度。

第四章 碳热还原-碱石灰烧结联合回收铁和氧化铝

从前两章碳热还原和碱石灰烧结法处理拜耳法赤泥的实验研究我们知道,碳热还原方法能有效地回收拜耳法赤泥中的铁,磁选得到的含铁物料中铁品位及铁的回收率较高,剩余的磁选渣经碱液浸出回收氧化铝,但回收率低。碱石灰烧结法处理拜耳法赤泥进行氧化铝的回收,也能取得较好的回收效果,由于配料中加入大量的CaO和NaCO₃,使得溶出渣中Fe含量低于赤泥中Fe含量,给进一步回收Fe增加难度。综上所述,采用上述两种方法处理拜耳法赤泥,只能有效地回收Fe和Al₂O₃中二者之一。若采用分开二段工艺分别回收铁和氧化铝,不仅造成工艺流程长,而且能耗较高,难以达到铁、铝联合回收的效果。因此本章尝试在还原气氛下烧结同时回收赤泥中的铁和氧化铝,即烧结溶出分离铝、还原熔炼分离铁,综合对还原烧结反应的影响因素进行了研究。

4.1 实验原料、试剂及设备

实验所用的赤泥同第二章实验中所用赤泥,实验原料及设备同第二章和第三章所用的药品、试剂和设备。

4.2 实验方法与流程

4.2.1 烧结过程

将赤泥、焦炭、氧化钙、碳酸钠和焦炭均匀混合,配料中钙比为 $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2]+[\text{CaO}]/[\text{TiO}_2]$,碱比为 $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$,氧化钙添加量以钙比计算、碳酸钠添加量以碱比计算。将配制好的生料置于刚玉坩埚,坩埚加盖置入电炉,设定烧结温度,升至设定温度时开始计时;烧结结束后,随炉冷却,熟料球磨备用。

4.2.2 溶出过程

溶出过程同第三章碱浸设备中进行溶出氧化铝。其溶出条件为:浸出液成分:Na₂O_K 40 g/L, Na₂O_C10 g/L, 温度80℃, 时间20 min、液固比为1:4。溶出液经过滤、稀释,分析溶液中氧化铝的浓度,溶出设备装置图如图3-2所示。滤饼送去磁选回收铁。

4.2.3 磁选过程

同第二章磁选过程。

4.2.3 实验流程

碳热还原-碱石灰烧结溶出实验流程如图 4-1 所示

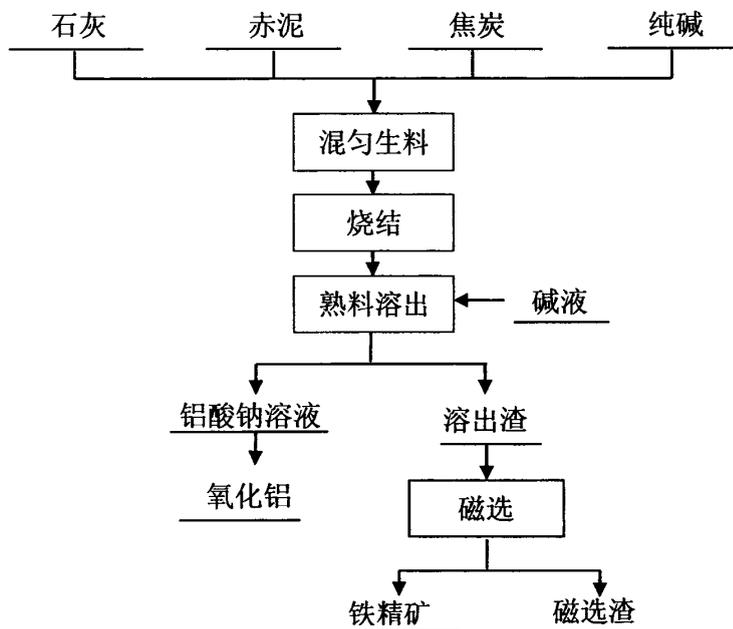


图 4-1 还原烧结法工艺流程图

Fig 4-1 Experimental flow sheet of reductive sintering on bayer red mud

4.3 实验结果分析与讨论

由第二、三章实验知道，铁还原过程主要受还原温度、还原时间、焦炭量、 CaF_2 用量的影响。碱石灰烧结过程主要受到烧结温度、时间、 $[\text{CaO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ 比、 $w(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 的影响，溶出过程主要与溶出温度、时间、液固比、浸出液组成等因素有关，磁选效果受到球磨时间、磁场强度的影响。本章内容是在碳热还原和碱石灰烧结-溶出的基础上联合回收铁和氧化铝，综合两种方法过程中的影响因素，重点考察了还原烧结温度、时间、焦炭量、碱比、钙比、球磨时间、磁场强度对铁和氧化铝回收的影响。

4.3.1 还原烧结温度的影响

温度不仅会影响还原过程，而且影响碱石灰烧结过程，从而影响铁和氧化铝的回收。从第二章实验中可知，温度在 1000°C 以上，氧化铝的回收率回收率较高。因此，在 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 的范围内，考察了还原烧结温度对铁和铝回收的影响。固定烧结时间为 90 min，碱比为 1，钙比为 2，焦炭量为 20%，球磨时间为 10 min，磁场强度为 1300 GS。结果如 4-2 所示。

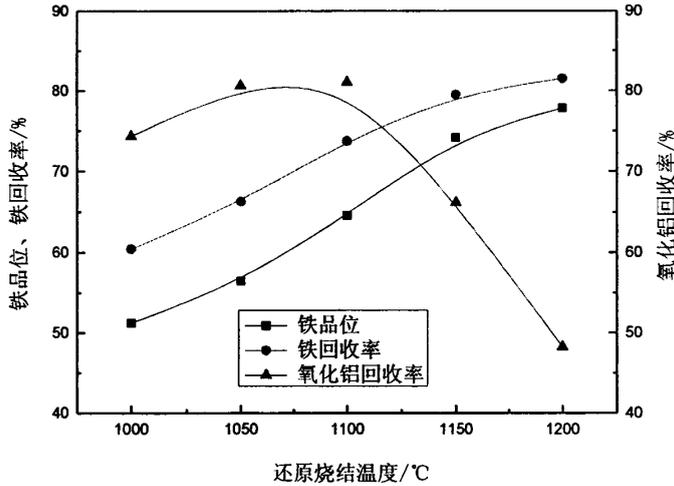


图 4-2 还原烧结温度对铁、铝回收的影响

Fig 4-2 Influence of sintering temperature on the recovery of iron and alumina

由图 4-2 中可以看出,随着温度的升高,精矿铁品位和回收率均不断升高;而氧化铝的回收率则是先升高后降低。根据图 3-1 中对烧结反应的分析可知,在 400~700°C 时,先是发生铝、硅、铁氧化物的水合物的脱水;750~900°C,石灰石、碳酸钠的分解,Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 与 Na₂O 生成 Na₂O·Fe₂O₃ 和 Na₂O·Al₂O₃,同时发生铁氧化物还原反应;当温度大于 900°C,Al₂O₃ 开始能置换出 Na₂O·Fe₂O₃ 中的 Fe₂O₃ 而生成 Na₂O·Al₂O₃。温度升高,加快布多尔反应速度,气相中 CO 浓度变大,促进铁氧化物还原和 (3-7) 反应向右进行,有利于 Na₂O·Al₂O₃ 的生成。但随着温度继续升高,高温烧结引起碱的挥发,而且熔体在冷却过程时来不及分解的三元化合物增加^[2],以及形成坚硬、难磨的烧结熟料颗粒,导致氧化铝回收率下降。综合考虑铁、铝回收效果,烧结温度设定为 1100°C。

4.3.2 烧结时间的影响

由第二、三章的实验结果可知,碱石灰烧结法回收氧化铝的适宜烧结时间在 60 min 左右,但铁的氧化物在 60 min 内还难以完全还原。为了找到适宜的烧结时间,在 60~180 min 内,考察了烧结时间对铁和氧化铝回收的影响。固定烧结温度为 1100°C,碱比为 1, Ca/Si 为 2,焦炭量为 20%,球磨时间为 10 min,磁场强度为 1300 GS。实验结果见图 4-3。

由图 4-3 可以看出,烧结时间 60 min 提高到 180 min,铁的回收率从 62.41% 升高到 79.79%,精矿品位从 61.86% 升高到 69.43%,延长烧结还原时间对铁氧化物的还原是有利的,因为赤泥中颗粒微细,还原过程晶核形成与长大过程比较慢,需要克服中间化合物的阻碍;Na₂O·Al₂O₃ 的生成反应速度比较快,在 60 min 内基本完成,氧化铝的回收率维持在 80% 左右。还原时间超过 150 min,铁的回收

率和磁选精矿铁品位增幅较小。

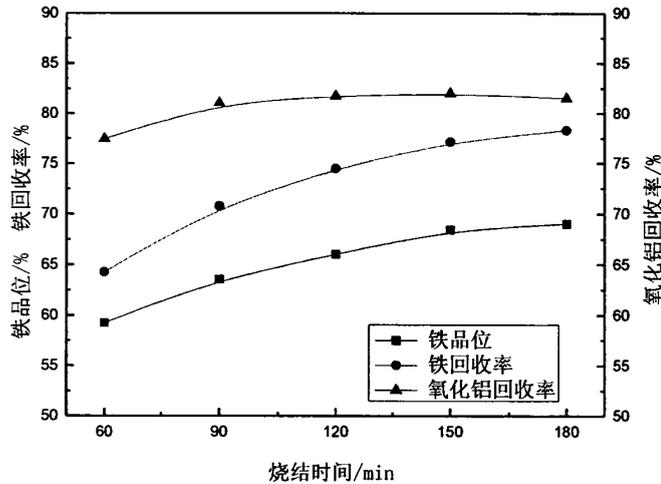


图 4-3 烧结时间对铁、铝回收的影响

Fig 4-3 Influence of sintering time on the recovery of iron and alumina

4.3.3 焦炭量的影响

焦炭的添加量决定 CO 浓度，CO 浓度升高，铁氧化物速度加快，促进 (3-7) 反应向右进行，有利于 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成。在焦炭含量 10%~25% 的范围内，考察了焦炭量对铁和氧化铝回收的影响。固定烧结温度为 1100℃，碱比为 1，Ca/Si 为 2，球磨时间为 10 min，磁场强度为 1300 GS。实验结果如图 4-4 所示。

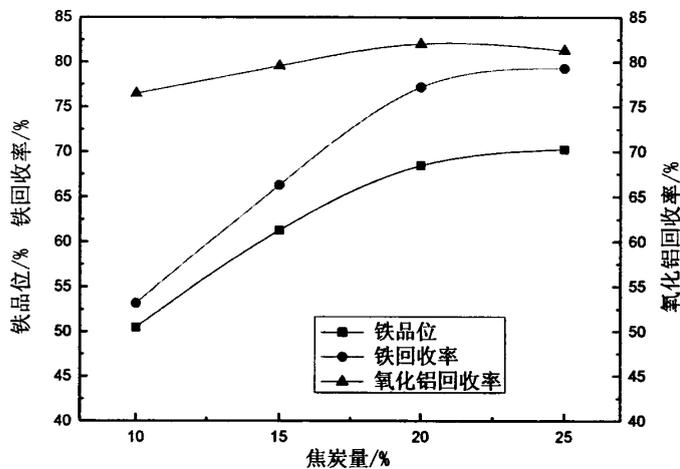


图 4-4 焦炭量对铁、铝回收的影响

Fig 4-4 Influence of coke content on the recovery of iron and alumina

由图4-4可知，焦炭量对铁回收率以及品位影响明显要比氧化铝回收率大。当焦炭量超过20%后，铁回收率和铁精矿中铁品位变化不大，因此选定实验焦炭

量为20%。

4.3.4 碱比的影响

Na_2CO_3 理论用量该满足 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3=1$ ，即碱比为 1。但实际烧结过程矿物成分复杂可能存在一些副反应，造成碱的损失，考察碱比对回收率和磁选率的影响。因此固定烧结温度 1100°C ，时间为 150 min，焦炭量为 20%，Ca/Si 为 2，球磨时间为 10 min，磁场强度为 1300 GS，结果如图 5-4 所示。

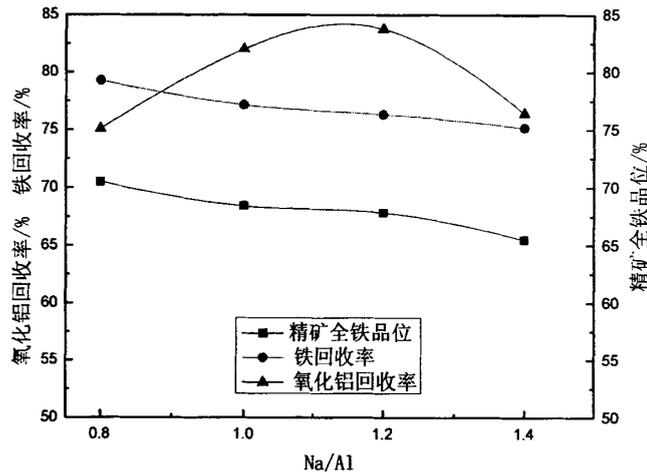
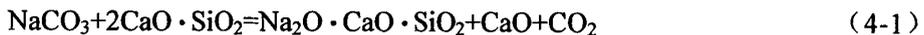


图 4-5 碱比对铁、铝回收的影响

Fig 4-5 Influence of Na/Al on red mud recovery on iron and alumina

由图 4-5 可知，碱比从 0.8 升高到 1.4，氧化铝回收率先升后降，全铁品位稍微下降，铁回收率基本不变。氧化铝回收率在碱比为 1.2 时最大为 83.77%，此时精矿中全铁品位为 67.85%，铁回收率为 76.34%。配入的碱量过多，碱的损失量大，烧结多于生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的碱将与原硅酸钙发生如下反应：



生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 使 Na_2O 的回收率降低，而且游离的 CaO 在熟料溶出时也转化成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀，使氧化铝回收率下降。 NaCO_3 配入量不足，导致 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 一类化合物的生成^[2]，造成氧化铝回收率的降低。碱比为 1.2，铁、铝回收效果较为理想。

4.3.5 钙比的影响

CaO 量应该满足熟料形成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 所需量，烧结体系复杂，即使在 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系中，都存在多种形态的化合物。固定烧结温度 1100°C ，时间为 150 min，焦炭量为 20%，碱比为 1.2，球磨时间为 10 min，磁场强度为 1300 GS，考察钙比对回收率和磁选率的影响，结果如图 4-6 所示。

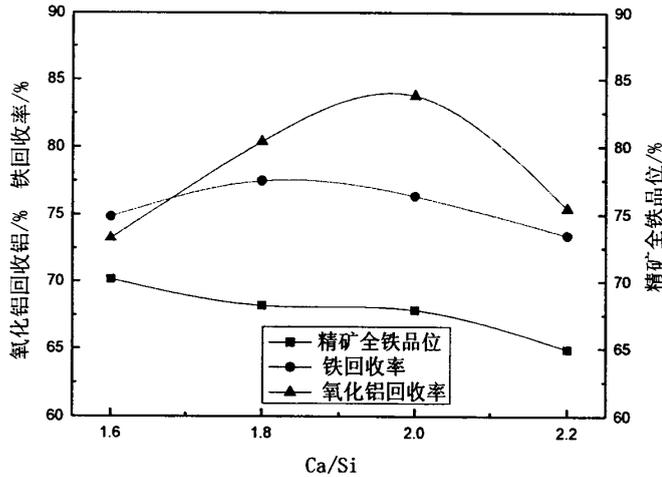


图 4-6 钙比对铁、铝回收的影响

Fig 4-6 Influence of Ca/Si on red mud recovery on iron and alumina

从图 4-6 可知, Ca/Si 为从 1.6 上升到 2.2, 氧化铝回收率是先升后降, Al_2O_3 回收率最大时为 83.77%。磁选精矿全铁品位从 70.16% 下降到 64.92%, 铁回收率基本维持在 75% 左右。如果添加的 CaO 过量时, 过量游离的 CaO 在熟料溶出是转化为 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀^[2], 已经溶出的氧化铝的二次损失。在 CaO-SiO₂ 系中, 可以生成 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 而其中 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 不会与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 互相作用, 而如 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, 同时生成 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 还消耗了更多的 CaO^[2]。若添加的 CaCO_3 量不足, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 不完全分解, 同时增加了氧化钠消耗量, 降低了氧化铝的回收率。综合铁和氧化铝回收效果, 选定 Ca/Si 为 2.0。

4.3.6 球磨时间的影响

在 2.6.5 章节中我们已经考察了球磨时间对碳热还原回收铁的影响, 但由于烧结温度、时间等条件不一样, 铁氧化物的还原程度及铁晶粒大小不一样, 烧结熟料颗粒大小不一, 因此固定烧结温度 1100℃, 时间为 150 min, 碱比为 1.2, 钙比为 2, 磁场强度为 1300 GS, 考察球磨时间对铁回收的影响, 结果如图 4-7 所示。

从图 4-7 中可知, 球磨时间对氧化铝回收率的影响较小, 铁品位随着球磨时间延长而升高, 铁回收率是下降的。球磨时间为 10 min, 铁、铝与其他杂质化合物分离较为明显, 铁、铝回收相对比较理想。

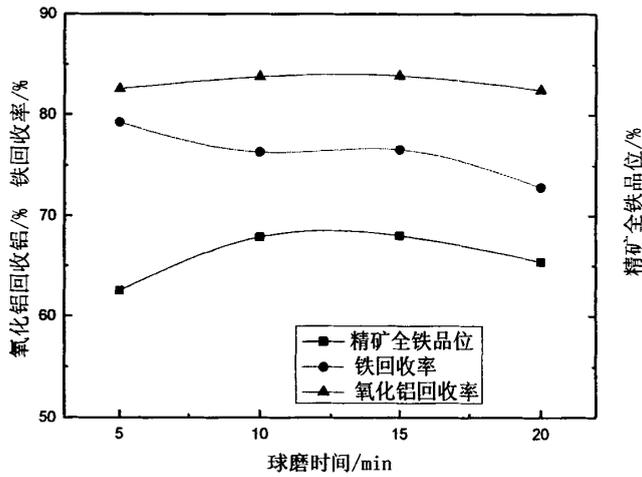


图 4-7 球磨时间铁、铝回收的影响

Fig 4-7 Influence of milling time on recovery iron

4.3.7 磁场强度的影响

采用的烧结温度、时间等条件不一样，矿物含铁品位不同，因此需要再探讨磁场强度的影响。固定烧结温度 1100℃，时间为 150 min，碱比为 1.2，Ca/Si 为 2，球磨时间为 10 min，考察磁场强度对铁回收效果的影响，结果如图 4-8 所示。

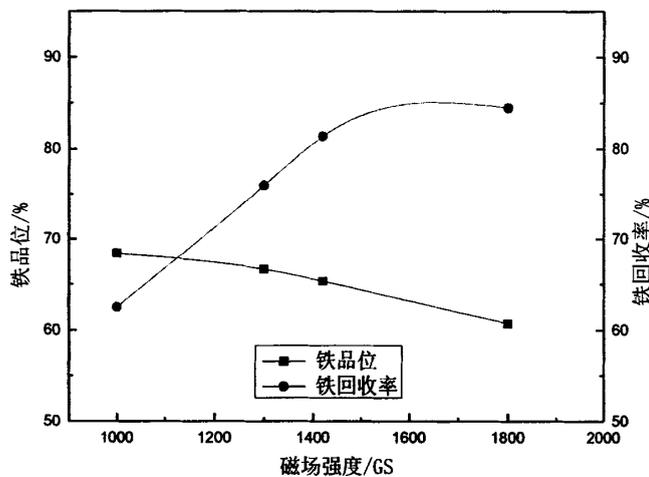


图 4-8 磁场强度对铁品位和回收率的影响

Fig 4-8 Influence of magnetic field intensity on grade and recovery rate of iron

从图4-8中可知，磁场强度从1000-1800 GS时，精矿全铁品位从69.78%降到56.46%，降低了13.32%，回收率从62.45%提高到85.46%，提升了23.01%。随着磁场强度增大，弱磁选的物质易被吸附，降低了全铁品位，同时提高了铁回收率。在相对低温还原下，铁还原率和晶核长大程度有限，导致形成较多磁性不强的颗

粒。磁场强度为1420 GS，铁回收率及品位较理想。

4.3.8 铁精矿分析

在烧结温度 1100℃，时间 150 min，碱比为 1.2，钙比为 2，球磨时间为 10 min，磁场强度为 1420 GS 时，磁选铁精矿经 XRD 分析，结果如图 4-9 所示。

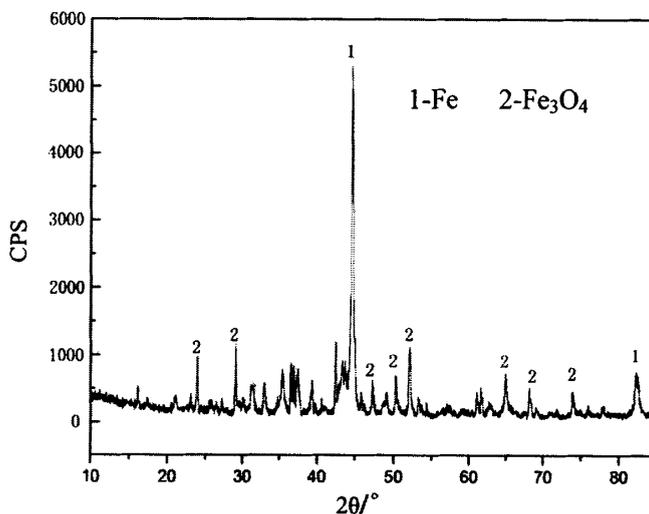


图 4-9 磁选铁精矿 XRD 图谱

Fig 4-9 X ray diffraction(XRD) pattern of iron ore

从图 4-9 中可知，精矿主要物相是单质 Fe，还出现了一些微弱的磁铁矿峰，含有部分的 Fe₃O₄。

4.4 本章小结

本章通过还原烧结法同时回收铁和氧化铝，得到的结论如下：

(1) 碳热还原-碱石灰烧结能有效地回收铁和氧化铝，在烧结温度为 1100℃、时间为 150min、焦炭量为 20%、碱比为 1.2、钙比为 2.0、球磨时间为 10min 时，氧化铝的回收率可达到 83.77%，

(2) 溶出渣在磁场强度为 1420 GS 下，磁选得到全铁品位为 64.08%的铁精矿，铁的回收率为 82.35%。

(3) 磁选精矿中主要物相为单质铁和四氧化三铁。

第五章 结论

本文先采用碳热还原回收赤泥中铁、碱石灰烧结-溶出回收赤泥中的氧化铝，在此基础上提出碳热还原-碱石灰烧结联合回收铁和氧化铝，主要结论如下：

(1) 赤泥铁氧化物还原在低于 900℃ 下，磁选铁精矿品位及铁回收率较低，回收效果不理想。

(2) 通过碳热高温还原磁选回收赤泥中的铁，磁选得到铁品位较高的磁选矿。添加适量的 CaF_2 ，能有效地提高 FeO 的活度，改变铁氧化物的还原程度。

(3) 磁选物料中主要物相为单质铁，磁选渣中 Al/Si 为 1.04，磁选渣经碱浸出能够回收其中的氧化铝，但回收率较低。

(4) 碱石灰烧结-溶出能够有效地回收赤泥中的氧化铝。溶出渣中铁元素主要 Fe_2O_3 形式存在，但其 Fe 品位低于原赤泥中 Fe 含量，溶出渣含铁太低增大了下一步回收铁的难度。

(5) 碳热还原-碱石灰烧结联合回收铁和氧化铝同时回收铁和氧化铝，铁和氧化铝的回收率都大于 80%，而且磁选的铁精矿品位大于 50%，可以用于高炉炼铁。并且为进一步回收钛、稀贵金属创造有利的条件。

参考文献

- [1] 张训鹏. 冶金工程概论[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2007.
- [2] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 184-205.
- [3] 廖春发, 卢惠明, 邱定番, 等. 从赤泥中综合回收有价金属工艺的研究进展[J]. 轻金属, 2003, 10: 18-19.
- [4] 张雪霞. 赤泥综合利用技术研究分析[J]. 铝镁通讯, 2009, 4: 15-16.
- [5] USGS (United States Geological Survey). Principles of a Resource/reserve classification for mineral [P]. US Geological Survey Circular, 1980: 1-5.
- [6] Nunn R F. Advances in red mud dewatering and disposal technologies [J]. Light Metals, 1998: 107-113.
- [7] Brunori C, Cremisini C, Massanisso Pinto V, Torricelli. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility [J]. Light Metals, 2005, 117: 55-63.
- [8] 杨征. 赤色警报-匈牙利事件给中国敲响警钟[J]. 中国有色金属, 2010(22): 45-48.
- [9] 岳云龙, 芦令超, 常均, 等. 赤泥碱矿渣水泥及其制品的研究[J]. 硅酸盐通报, 2001, 1: 46-49.
- [10] 潘志华, 方永浩, 赵成朋, 等. 碱矿渣-赤泥水泥的研究[J]. 硅酸盐通报, 1999, 3: 34-40.
- [11] 蔡德龙, 钱发军, 邓挺, 等. 硅肥对花生增产作用实验研究[J]. 非金属矿, 1995, 14(4): 48-51.
- [12] 陈光莲, 周田君, 段予忠. 赤泥聚氯乙烯材料耐热老化性能影响因素的探索[J]. 粉煤灰, 2000, 4: 12-15.
- [13] 李国昌, 王萍, 张秀英, 等. 赤泥对聚氯乙烯软膜透光率的影响[J]. 非金属矿, 2001, 24(4): 28-30.
- [14] 张培新, 阎加强. 赤泥制作瓷质砖黑色颗粒料的研究[J]. 矿产综合利用, 2000, 3: 41-43.
- [15] 安松琦. 赤泥与灰渣在建筑陶瓷上的应用[J]. 轻金属, 2000, 12: 49-53.
- [16] 刑国. 利用赤泥粉煤灰胭脂免蒸烧砖[D]. 首届中国有色金属冶金青年学术研讨会论文集, 1993, 10.
- [17] 焦占忠, 刑国, 王化民. 利用工业废渣赤泥和粉煤灰研制免蒸免烧砖[J]. 轻金属, 1996, 6: 16-19.
- [18] 杨爱萍, 苏长江, 何静华. 赤泥粉煤灰砖的研制[J]. 粉煤灰综合利用, 1996, 8: 17-19.

- [19]张鹏科, 杨印东, 李光强. 用赤泥进行铁水预处理. 矿业快报[J]. 有色学报, 2005, 21(3): 26-30.
- [20]付毅. 固化赤泥制备高等级道路材料技术实验研究[J]. 有色金属, 2001, 53(2): 10-13.
- [21]刘喜会, 康志军. 赤泥的脱碱与贮存[J]. 水泥, 1999(10): 20-23.
- [22]Nevin yalcin, Vahdettin sevin. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes [J]. *Ceramics International*, 2000, 26(5): 485- 493.
- [23]刘子高, 杨昌适, 程宗浩, 等. 拜耳法赤泥的处理和利用[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(1): 40-44.
- [24]王琪, 李津. 铝业碱性赤泥的悬浮液碳化法脱碱工艺研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3: 18-21.
- [25]梅贤功, 孙宗毅. 国外氧化铝赤泥脱钠的进展[J]. 轻金属, 1992, 2(7):10-13.
- [26]陈义. 拜耳法赤泥吸收二氧化硫的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.
- [27]徐进修, 罗修连. 赤泥的综合利用和有价金属的回收工艺综述[J]. 广西冶金, 1997(70): 251-260
- [28]Qin fang Xiang, Xiao hong Liang, Schiesinger Mark E. Low temperature reduction of ferric iron in red mud [J]. *Light Metals, Processing of Session, TMS Annual Meeting Feb, Nov 15 2000*: 157-162.
- [29]Li L Y. A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailin GS [J]. *Waste Management*, 2002(21): 525-534.
- [30]Takaya, Kitajima, Eiki. arbon thermic reduction of bauxite residue [J]. *Shigen-to-Sozai*, 1999, 115(8): 611-617.
- [31]管建红. 采用脉动高梯度磁选机回收赤泥中铁的实验研究[J]. 江西有色金属, 2000, (4): 16-18.
- [32]何平波, 周艳飞, 胡岳华. 选择性疏水絮凝法分选苹果铝拜耳法赤泥的实验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2008, (6): 1-5.
- [33]梅贤功, 袁明亮, 左文亮, 等. 高铁赤泥煤基直接还原中铁晶粒成核及晶核长大特性[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 1994, 25(6): 696-700.
- [34]刘永康, 梅贤功. 高铁赤泥煤基直接还原的研究[J]. 烧结球团, 1995, 20(2): 5-9.
- [35]邱冠周, 刘永康, 梅贤功. 添加剂对高铁赤泥煤基的直接还原行为[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 1995, 26(6): 734-738.
- [36]梅贤功, 袁明亮, 左文亮, 等. 高铁赤泥煤基直接还原中铁晶粒成核及晶核长大动力学[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 1996, 27(2): 159-163.

- [37]孙永锋,董风芝,刘炯天,等.拜耳法赤泥选铁工艺研究[J].金属矿山,2009,39(9):176-178.
- [38]于先进,逮军正,张丽鹏.赤泥中铁含量的测定及其回收实验研究[J].轻金属,2008,5:13-15.
- [39]鲁桂林,迟松江,等.赤泥中氧化铝和氧化铁的浸出[J].材料与冶金学报,2010,1(9):31-34.
- [40]Orhsenkuhn Petropulu M, Lyberopulu Th, Parissakis G. Selective Separation and determination of Scandium from Yttrium and Lanthanides in Red Mud by a Combined Ion Exchange/solvent Extraction Method [J]. Analytical Chemical Acta, 1995, 315(1-2): 231-237.
- [41]曹利军.拜耳法赤泥加工制备富钛料[D].贵阳:贵州大学,2009.
- [42]Smirnov D I, Molchanova T V. The investigation of sulfuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alu mina production [J]. Hydrometallurgy, 1997, 45(3): 249-259.
- [43]孙道兴.赤泥脱碱处理和 有价金属钛钪提取的研究[J].无机盐工业,2008,40(10):49-52.
- [44]尹中林.从平果铝矿的拜耳法赤泥中提取氧化钪的实验研究[J].铝镁通讯,1995(3):16-23.
- [45]Luige Piga, Fausto Pochetti, Luisa Stoppa. Recovering metals from red mud generate during alu mina production [J]. JOM, Nov 1993, 45(1): 54-59.
- [46]逮军正,于先进,张丽鹏.从赤泥中回收铁的研究现状[J].山东冶金,2007,29(4):10-12.
- [47]Ercagt E, Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of TiO_2 , Al_2O_3 and pig iron [J]. Chem. Technol. Biotchnol, 1997(70): 241-246.
- [48]张江娟,邓佐国.从赤泥中综合回收有价金属的工艺研究[J].南方冶金学院学报,2004,25(2):76-79.
- [49]范艳青,蒋训雄,汪胜东,等.赤泥中铁提取冶金实验研究[J].矿冶,2009,18(4):33-34.
- [50]Li Zhong, Yi fei Zhang, Yi Zhang. Extraction of alu mina and sodium oxide from red mud by a mild Hydro-chemical process [J]. Hazard Master: 2009, 12(4): 7-15.
- [51]Agrawal A, Sahu K K, Pandey B D. Solid waste management in non-ferrous industries in India [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2004, 42(2): 99-120.

- [52] Vincenzo M, Sglavo. Bauxite red mud in the industry. Part 1: thermal behaviors [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(3): 235-244.
- [53] 张泾生. 我国铁资源开发利用现状及发展趋势[J]. *钢铁*, 2007, 42(2): 1
- [54] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 26-71.
- [55] 包艳平, 冯捷. 钢铁冶金学教程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 234.
- [56] 梁英教, 车印昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 145-329.

致 谢

论文的选题、实验研究方法、论文撰写得到秦毅红教授大力支持和悉心指导。秦老师严谨的治学态度，兢兢业业、精益求精工作精神，是我永远学习的榜样。学习和生活中，秦老师平易近人、言传身教、关怀备至、不厌其烦的教育，使我受益良多，由衷地感谢秦老师多年的培养，学生一定会努力，不辜负您的期望。

同时感谢何汉兵老师、张丽师姐在实验以及论文写作方面的指导，非常高兴能与高健、刘远、蔡守珂、陈锋、玉日泉等同学在一起学习与生活，让我学会很多，衷心地表示感谢。

发表论文及科研情况说明

- [1] 秦毅红, 杨文, 何汉兵. 拜耳法赤泥还原烧结回收铁和氧化铝的工艺研究. 金属材料与冶金工程, 2012, (4) (已录用).