

文章编号: 0254-5357(2012)02-0312-06

烧结法赤泥的物质组成与颗粒特征研究

顾汉念^{1,2}, 王宁^{1*}, 刘世荣³, 田元江¹

(1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;

3. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 运用 X 射线荧光光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪、X 射线粉晶衍射仪(XRD)、透射电子显微镜和激光粒度分析仪等手段, 对贵州烧结法赤泥主量元素和微量元素的化学组成、物质组成、微观形态和粒度分布等基本特征进行系统研究, 并将烧结法赤泥的组成与拜耳法赤泥进行对比。结果表明, 烧结法赤泥的主要化学成分是 CaO、Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、TiO₂、Na₂O、K₂O 和 MgO, 与拜耳法赤泥相比具有高钙低铝的特征。透射电子显微镜分析烧结法赤泥中部分矿物的颗粒形态与特征, XRD 分析其主要物相有硅酸二钙、铝酸三钙、方解石、钙钛矿等, 还有少量分散的含铁矿物、黏土类铝硅酸矿物。根据微观形态的不同, 将烧结法赤泥的组成矿物划分为三类: 薄片状或者大块状聚集体; 片状、柱状、颗粒状等规则形态; 毛发状、细丝状聚集体。通过激光粒度分析仪测量烧结法赤泥的粒径分布情况, 表明粒径细小是赤泥的重要特征, 同时也是影响赤泥在选矿等领域综合利用的重要因素之一。通过对赤泥物相组成与粒度特征的综合分析, 为烧结法赤泥综合利用提供了必要的基础资料和科学依据。

关键词: 赤泥; 烧结法; 物质组成; 颗粒特征

中国分类号: P575; TQ174.79 文献标识码: A

Study on Material Composition and Particles Characteristics of Red Mud from the Sintering Alumina Process

GU Han-nian^{1,2}, WANG Ning^{1*}, LIU Shi-rong³, TIAN Yuan-jiang¹

(1. Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Red mud can be derived from the processing of bauxite using different methods. The chemical composition of red mud varies greatly with respect to the types of bauxite ore and processing parameters. The characterization of red mud with sintering alumina process from Guizhou, China, was investigated using X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Malvern Mastersizer 2000 laser scattering particle size distribution analyzer in this study. The results show that red mud consists of eight main chemical compositions of CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, Na₂O, K₂O

收稿日期: 2011-11-11; 接受日期: 2012-02-13

基金项目: 贵阳市科技计划项目([2008]筑科工合字第 30 号); 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2012]2329 号)

作者简介: 顾汉念, 博士研究生, 主要研究方向为环境矿物学。E-mail: guhannian@163.com。

通讯作者: 王宁, 博士, 研究员, 主要从事环境矿物学领域研究。E-mail: nwang@vip.gyig.ac.cn。

and MgO, and multiple trace elements. Calcium silicate, tricalcium aluminate, perovskite, calcite, amorphous mass and other phases such as iron-bearing minerals and clay minerals were identified in red mud by XRD. TEM analysis showed that mineral phases in Guizhou red mud used in this paper had different micro shapes: thin sheets and aggregation of small particles; regular shapes such as flake, column, and grain; aggregation of filamentous or trichoid shapes. The small size of red mud particles related to comprehensive utilization of red mud and was one of its distinctive characteristics or attributes revealed by a Mastersizer 2000 laser scattering particle size distribution analyzer. The purpose of this investigation is to establish the relationship between the properties of red mud from sintering alumina process and its usage, so as to provide necessary data and a scientific base for its comprehensive utilization.

Key words: red mud; sintering alumina process; materials composition; particle characteristics

赤泥是氧化铝生产过程中排放的一种工业固体废弃物^[1]。根据氧化铝生产工艺的不同,赤泥主要有两种:拜耳法赤泥和烧结法赤泥。拜耳法适用于高品位铝土矿,要求铝硅比大于9,全世界采用拜耳法生产的氧化铝产品约占90%。烧结法主要针对铝硅比在3~6的低品位铝土矿,其原理是铝土矿与氧化物经高温烧结等过程获得氧化铝产品。在我国铝土矿资源中,低品位的一水硬铝石型铝土矿占绝对优势,国内企业多采用烧结法生产氧化铝^[2-3]。赤泥产生量受原矿品位、生产方法影响较大,通常烧结法生产1吨氧化铝赤泥排放量要大于拜耳法。2007年全球赤泥累计排放量已高达26亿吨^[4]。随着我国氧化铝产量的逐年增长和铝土矿品位的逐渐降低,赤泥的年排放量还将不断增加,预计到2015年赤泥累计堆存量将达到3.5亿吨^[5]。目前世界各国氧化铝企业主要采用干堆处置、倾倒入海、填充洼地等方式来处理排放的赤泥,其处置成本约占氧化铝产品产值的5%^[6]。我国氧化铝企业主要采用露天筑坝堆存赤泥,这种处置方式不仅需要占用大量土地,还会对区域环境造成一定的影响。

长期以来,国内外学者对赤泥开展大量研究工作,提出了几十种关于赤泥综合利用的途径与方法^[1,4]。现有的综合利用技术存在着成本高、工艺复杂、经济效益较差等缺点,而且大部分技术对赤泥处理量小,与其排放量不成比例,迄今在世界范围内还没有实现赤泥的大规模利用,其综合利用与资源化问题仍然属世界性难题^[1,7-10]。国外氧化铝企业排放赤泥以拜耳法为主,拜耳法赤泥(BRM)的研究远多于烧结法赤泥。不同赤泥的物质组成与基本特征存在较大的差异,这主要取决于铝土矿的物质组成、氧化铝的生产方法等。本文主要利用X射线荧光光谱仪(XRF)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、X射线粉晶衍射仪(XRD)、透射电子显微镜和激光粒度分析仪等手段,对中国铝业贵州

分公司(贵州铝厂)烧结法赤泥主量元素和微量元素的化学组成、物质组成、微观形态和粒度分布等基本特征进行系统的研究,以期揭示其本身特性与用途之间的关系,为烧结法赤泥综合利用提供必要的基础资料和科学依据。

1 样品采集与分析

赤泥样品采自中国铝业贵州分公司的曹官村赤泥堆场,该企业赤泥的年排放量在120万吨以上,其中拜耳法赤泥与烧结法赤泥的排放量各占50%。堆场的赤泥没有严格按年度堆放,早年排放赤泥覆盖在下层,实验采集的烧结法赤泥为近10年内排放,固体样品呈硬块状,经破碎、混匀、干燥、磨细等处理后进行分析测试。

样品的分析测试工作在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室和环境地球化学国家重点实验室完成。实验使用的主要分析仪器见表1。

表1 实验主要分析仪器

Table 1 Main instruments in this study

分析仪器	仪器型号	厂商
X射线荧光光谱仪	Axios (PW4400)	荷兰帕纳科公司
电感耦合等离子体质谱	ELAN DRC-e型	美国PerkinElmer公司
X射线粉晶衍射仪	D/Max-2200	日本理学公司
透射电子显微镜	JEM-2000FX II型	日本电子公司
激光粒度分析仪	Malvern Mastersizer 2000	英国马尔公司

2 结果与讨论

2.1 赤泥的主量元素特征

赤泥样品的主量元素采用粉末压片XRF法分析。两份平行样品测量结果(见表2)表明:①该赤泥的主要化学成分是CaO、Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、TiO₂、Na₂O、K₂O和MgO;为进一步确定赤泥的烧失量(L.O.I.),本文进行1000℃烧失量测定实验,测得

平均值为 14.53% ,与 XRF 测定的结果基本一致。
② 与国内外各地拜耳法赤泥主要成分(见表 3)^[11-16]相比,烧结法赤泥具有高钙低铝的特点,这是由于烧结法生产氧化铝的原料铝土矿铝硅比低,为提高氧化铝的溶出率、减少碱的消耗^[17],高温

烧结过程中通常加入了高比例的石灰。③该赤泥具有明显的低铁特征,其氧化铁含量在 10% 以下,远低于世界各地铝厂排放赤泥的含铁量,这是由于贵州地区铝土矿多为一水硬铝石型铝土矿,具有低铁高硅的特征。

表 2 烧结法赤泥的主量元素分析

Table 2 Main chemical compositions of red mud from sintering alumina process

样品编号	主量元素含量 $w_B / \%$									
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	L. O. I.	合计
1	34.29	10.84	20.41	9.06	4.10	5.29	1.22	1.18	14.05	100.44
2	37.52	7.37	20.61	9.22	4.02	4.84	1.10	1.39	14.60	100.67

表 3 各地拜耳法赤泥的主要化学组成

Table 3 Chemical composition of Bayer red mud (BRM) from different countries

拜耳法赤泥产地	主要化学组成 $w_B / \%$											文献来源
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	L. O. I.	其他	合计	
西班牙	6.22	20.20	7.50	47.85	9.91	8.40	0.11	0.33	-	-	100.52	[11]
希腊	12.60	19.95	6.80	40.80	5.80	2.70	0.14	0.20	10.54	0.58	100.11	[12]
山东	6.23	20.00	20.98	27.93	2.30	10.50	0.04	1.32	9.96	-	99.26	[13]
希腊	11.64	17.04	7.79	44.34	5.12	3.17	0.07	0.57	9.77	-	99.51	[14]
波斯尼亚	3.96	14.14	11.53	48.50	5.42	7.50	0.06	0.05	7.25	0.61	99.02	[15]
意大利	6.70	20.00	11.60	35.20	9.20	7.50	-	0.40	7.30	2.10	100.00	[16]

2.2 赤泥的微量元素特征

采用溶样法 ICP-MS 对赤泥中微量元素种类与含量进行分析。微量元素分析结果(见表 4)表明:烧结法赤泥中伴生有几十种微量元素,其中 Sr、Zn 元素含量较高,在 1000 μg/g 以上,其他大部分微量元素的含量较低。Sc、V、Ga、稀土元素(REEs)等多种元素含量达到或超过其工业品位,具有回收利用的价值^[18-21]。赤泥中放射性元素 U、Th 等含量偏高,当赤泥作原料或添加料用于建材等领域时,应充分考虑其放射性评价指数符合国家标准。

2.3 赤泥的物质组成

对烧结法赤泥的 X 射线衍射图谱(见图 1)初步分析表明,其主要物相有硅酸二钙、铝酸三钙、方解石、钙钛矿及少量非晶质物质等,另外含有少量分散的含铁矿物、黏土类铝硅酸盐等矿物。

2.4 赤泥的颗粒形态及成分特征

赤泥中细小颗粒常呈团聚体,颗粒物互相包裹,将酒精分散后的赤泥植入铜网上,进行透射电镜的研究。结合 XRD 衍射图谱分析结果,在透射电镜下对烧结法赤泥样品的矿物物相进行系统定性研究,结果表明,烧结法赤泥样品的物相主要呈现以下形态。

表 4 烧结法赤泥微量元素分析

Table 4 Trace elements composition of red mud from sintering alumina process

元素 $w_B / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	元素 $w_B / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	元素 $w_B / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Li 162	Nb 107	Tb 5.12
Be 9.41	Mo 8.13	Dy 29.5
Sc 74.7	Ag 2.65	Ho 5.99
V 332	Cd 0.618	Er 17.9
Cr 345	In 0.468	Tm 2.52
Co 23.7	Sn 17.7	Yb 16.9
Ni 77.3	Sb 3.15	Lu 2.50
Cu 107	Cs 2.48	Hf 39.7
Zn 110	Ba 297	Ta 9.11
Ga 27.9	La 260	W 8.42
Ge 5.36	Ce 529	Tl 0.0894
As 26.1	Pr 57.9	Pb 92.7
Rb 28.7	Nd 214	Bi 1.39
Sr 1.54×10^3	Sm 39.6	Th 121
Y 152	Eu 7.72	U 34.9
Zr 1.33×10^3	Gd 36.5	

(1) 薄片状或者大块状聚集体(见图 2a)。形似晶体,由多组分细小颗粒物混合而成。该类形态的物质多以钙质矿物、铝硅酸盐类矿物、玻璃质物相等为主,如铝酸三钙(见图 3)、二氧化硅等。

(2) 片状、柱状、颗粒状等规则形态(见图 2b)。颗粒分散性好, 虽是单独晶粒, 常含有各类杂质元素, 如硅酸二钙(见图 4), 方解石, 钙钛矿(含有铁、锶、锆, 见图 5), 金红石(含铁)等。

(3) 毛发状、细丝状聚集体(见图 2c)。透光性强弱不一, 以铁质氧化物、含铁硅酸盐矿物为主, 如赤铁矿、含铁的钙铝榴石等。

借助透射电镜附带的能谱, 可以确定赤泥含有的物相还有磷灰石、石膏、铝硅酸钾、钙铁的铝硅酸盐等。

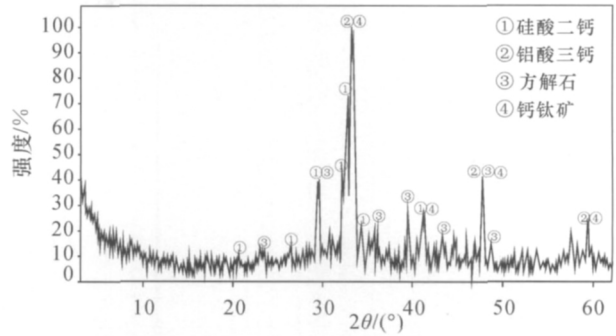


图 1 烧结法赤泥的 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD spectrum of red mud from sintering alumina process

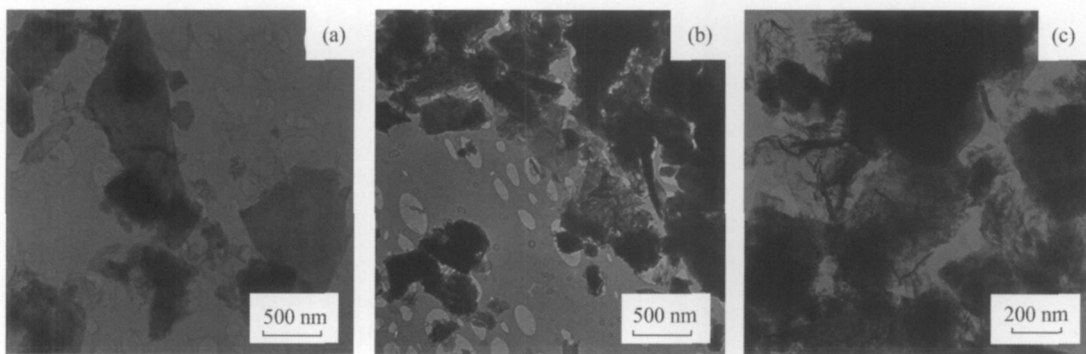


图 2 透射电镜下的烧结法赤泥

Fig.2 Red mud from sintering alumina process by TEM

2.5 赤泥的粒径分布特征

利用 Malvern Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪对赤泥样品的粒度进行分析测试, 结果如图 6 所示, 该赤泥的比表面积为 $0.26 \text{ m}^2/\text{g}$, 表面积平均粒径(d)为 $16.486 \mu\text{m}$, 体积平均粒径(D)为 $204.395 \mu\text{m}$, 10%的赤泥颗粒小于 $9.562 \mu\text{m}$, 50%的赤泥颗粒小于 $39.301 \mu\text{m}$, 90%的赤泥颗粒小于 $1027.563 \mu\text{m}$ 。

赤泥发达的比表面积使其具有较好的吸附作用, 可以作为污水吸附剂使用。但由于赤泥颗粒细小, 比表面积大, 各种组分互相包裹、团聚等特征, 使其难以借鉴其他领域成熟的工艺、技术和设备加以综合利用, 如赤泥在重选、磁选时表现出异常情况。赤泥粒径细小特征与赤泥的高碱性^[22-23]、放射性^[3, 9, 24-26]特征成为制约赤泥大规模综合利用(有价组分分选回收)的三大瓶颈。

3 结语

(1) 贵州烧结法赤泥的主要化学成分为 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 和 MgO , 与拜耳

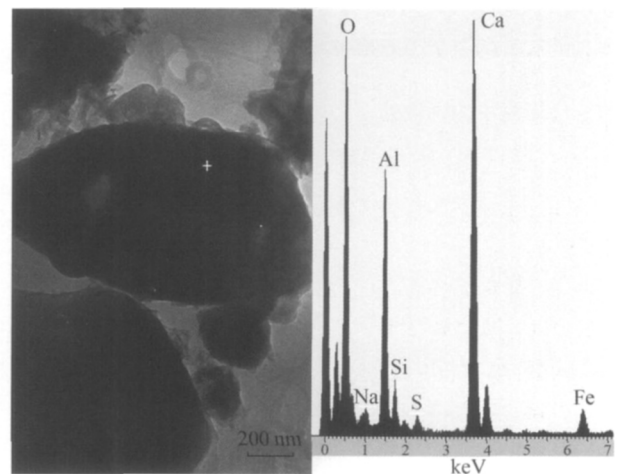


图 3 赤泥中的铝酸三钙

Fig.3 Tricalcium aluminate in red mud

法赤泥相比具有高钙低铝的特征。赤泥伴生的微量元素种类丰富, 多种元素的含量高于工业品位。因赤泥中 U、Th 等放射性元素含量偏高, 影响烧结法赤泥在建材等领域的综合利用。

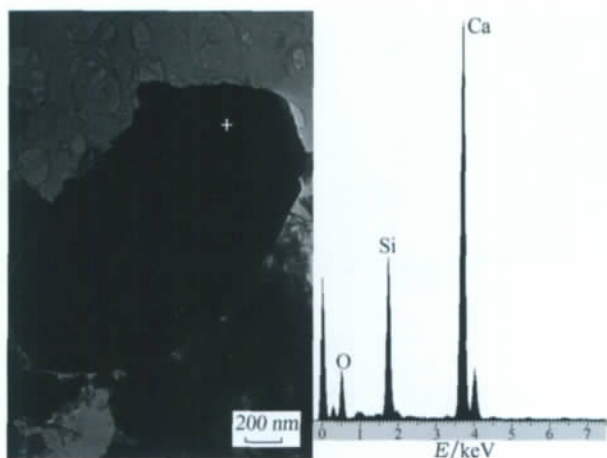


图4 赤泥中的硅酸二钙

Fig.4 Calcium silicate in red mud

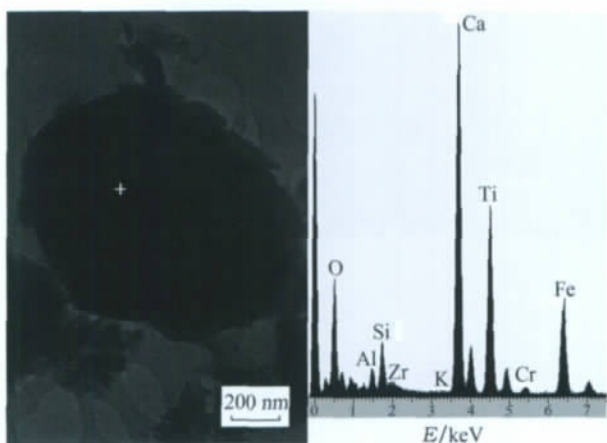


图5 赤泥中的钙钛矿

Fig.5 Perovskite in red mud

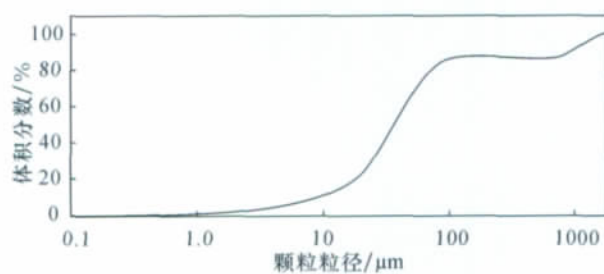


图6 烧结法赤泥的粒径分布

Fig.6 Particle size distribution of red mud from sintering alumina process

(2) 贵州烧结法赤泥主要物相有硅酸二钙、铝酸三钙、方解石、钙钛矿等,还有少量分散的含铁矿物、黏土类铝硅酸盐矿物等。透射电镜下观察显示,赤泥样品所含物相的形态各异,有薄片状、块状、柱状、颗粒状、毛发状和细丝状等多种形状。

(3) 赤泥的颗粒粒径较为细小,比表面积发达,各组成物相之间的团聚包裹现象严重。这些特征是制约赤泥综合利用的重要瓶颈之一。

致谢:感谢中国科学院地球化学研究所龚国洪研究员、胡静工程师、胡晓燕博士、杨永琼博士等同志在本文数据分析测试时给予的帮助与指导。

4 参考文献

- [1] Liu W, Yang J, Xiao B. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 93: 220 - 231.
- [2] 毕诗文,于海燕,杨毅宏,赵福辉,尹中林,翟秀静.拜耳法生产氧化铝[M].北京:冶金工业出版社,2007:11-13.
- [3] Zhao Y, Wang J, Liu C, Luan Z, Wei N, Liang Z. Characterization and risk assessment of red mud derived from the sintering alumina process [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2009, 18(6): 989 - 993.
- [4] Cooper M B. Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Australian Industries—Review of Current Inventories and Future Generation [R] // A Report Prepared for the Radiation Health and Safety Advisory Council, ERS - 006 (Revision of September). 2005: 8 - 10.
- [5] 工业和信息化部,科学技术部.赤泥综合利用指导意见[R].北京,2010.
- [6] Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2006, 48: 301 - 314.
- [7] 杨家宽,侯健,姚昌仁,陈凡,肖波.烧结法赤泥道路材料工程应用实例及经济性分析[J].*轻金属*,2007(2):18-21.
- [8] 刘昌俊,李文成,周晓燕,栾兆坤.烧结法赤泥基本特性的研究[J].*环境工程学报*,2009,3(4):739-742.
- [9] 黄迎超,王宁,万军,林剑,刘邦煜,顾汉念,李和平,田元江.赤泥综合利用及其放射性调控技术初探[J].*矿物岩石地球化学通报*,2009,28(2):128-130.
- [10] Paramguru R K, Rath P C, Misra V N. Trends in red mud utilization—A review [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2005, 26(1): 1 - 29.
- [11] Pascual J, Corpas F, López-Beceiro J, Benítez-Guerrero M, Artiaga R. Thermal characterization of a Spanish red

- mud [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 96(2): 407–412.
- [12] Tsakiridis P E, Agatzini-Leonardou S, Oustadakis P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 116: 103–110.
- [13] Liu W, Yang J, Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161: 474–478.
- [14] Pontikes Y, Nikolopoulos P, Angelopoulos G N. Thermal behaviour of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society* 2007 27: 1645–1649.
- [15] Cablik V. Characterization and applications of red mud from bauxite processing [J]. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 2007, 23: 27–38.
- [16] Sglavo V M, Campostrini R, Maurina S, Carturan G, Monagheddu M, Budroni G, Cocco G. Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry. Part 1: Thermal behavior [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 235–244.
- [17] 程立, 李勇. 石灰在高压溶出铝土矿时的作用 [J]. 贵州工学院学报, 1996, 25(1): 44–47.
- [18] 邓海霞, 王克勤, 王皓, 李爱秀, 张风林, 陈津. 赤泥盐酸浸出液中钪的分光光度测定 [J]. 稀有金属, 2011, 35(5): 764–769.
- [19] 彭光菊, 张健伟, 韦山桃, 饶玉学, 王开选. 铝土矿赤泥的开发利用 [J]. 矿产与地质, 2008, 22(3): 273–276.
- [20] Ochsenkühn-Petropulu M, Lyberopolub T, Ochsenkühn K M, Parissakis G. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 319(1–2): 249–254.
- [21] Smirnov D I, Molchanova T V. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production [J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 45: 249–259.
- [22] Zhang R, Zheng S, Ma S, Zhang Y. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2011, 189: 827–835.
- [23] 于华通, 陈明, 谭科艳, 冯流, 曹晓娟. 用赤泥去除酸性矿井水中重金属污染物的初步研究 [J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 45–48.
- [24] 顾汉念, 王宁, 张乃从, 万军, 唐红峰, 田元江. 赤泥天然放射性水平及在建材领域制约性研究 [J]. 轻金属, 2011(5): 19–21.
- [25] Akinci A, Artir R. Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud [J]. *Materials Characterization*, 2008, 59: 417–421.
- [26] Somlai J, Jobbágy V, Kovács J, Tarján S, Kovács T. Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150: 541–545.