

综合利用

电解锰渣渗滤液调控赤泥碱性

李泽海^{1,3}, 顾汉念², 洪冰¹, 王宁²

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

[摘要] 采用电解锰渣渗滤液对赤泥进行脱碱实验研究, 考察了反应温度、反应时间等因素对赤泥脱碱效果的影响, 采用XRF、XRD、SEM、XPS等技术对脱碱后赤泥的化学成分、物相组成、微观形貌和表面元素组成进行表征分析。实验结果表明, 在赤泥加入量为5 g、渗滤液与赤泥的液固比为10 mL/g、反应温度为95℃、反应时间为2.0 h、5次浸出的最佳条件下, Na脱除率为78.31%, K脱除率为80.93%, 浸出液pH为7.96。脱碱后赤泥中Na的质量分数为0.76%, K的质量分数为0.41%。反应前后赤泥的微观形貌未发生明显变化。

[关键词] 赤泥; 电解锰渣; 渗滤液; 碱性调控; 循环浸出

[中图分类号] X705

[文献标志码] A

[文章编号] 1006-1878(2021)04-0458-05

[DOI] 10.3969/j.issn.1006-1878.2021.04.009

Regulation of alkalinity of red mud by leachate from electrolytic manganese residue

LI Zehai^{1, 3}, GU Hannian², HONG Bing¹, WANG Ning²

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. CAS Key Laboratory of High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: The leachate from electrolytic manganese residue was used to carry out experiments on dealkalization of red mud, and the factors affecting dealkalization of red mud such as reaction temperature and reaction time were investigated. The chemical composition, phase composition, micro morphology and surface element composition of red mud after dealkalization were characterized and analyzed by XRF, XRD, SEM, XPS and other technologies. The experimental results show that under the optimal conditions of mud amount 5 g, liquid-solid ratio of leachate to red mud 10 mL/g, reaction temperature 95 °C, reaction time 2.0 h and leaching time 5, the removal rate of Na and K is 78.31% and 80.93%, the pH of leaching solution is 7.96. The mass fraction of Na and K in the red mud after dealkalization is 0.76% and 0.41%, respectively. The micro morphology of the red mud does not change significantly after the dealkalization process.

Key words: red mud; electrolytic manganese residue; leachate; alkaline regulation; cyclic leaching

赤泥是铝土矿生产氧化铝工艺中排放的固体废弃物^[1], 呈强碱性^[2], pH为10~13^[3]。赤泥排放量大^[4-5], 全球每年约产生1.2亿吨赤泥^[6], 2014年全球赤泥累计堆存量超过35亿吨^[7], 2017年我国赤泥累计堆存量超过5亿吨^[8]。因此, 如何处置和合理利用赤泥是一个备受关注的热点问题。目前, 国内外氧化铝厂主要将赤泥露天筑坝湿法堆存, 这种堆存方式不仅成本高^[9]、浪费土地资源^[10], 而且造成土壤碱化^[11], 带来地下水、空气污染等环境问

题^[12]。赤泥可以用作建筑材料如制烧结砖等^[13], 但存在“泛霜”现象, 即出现粒径在2~20 μm的白色强碱性颗粒物^[14], 会对人体造成危害^[15], 也会影响建筑物强度^[16]。因此, 赤泥脱碱既是排放堆

[收稿日期] 2020-09-29; [修订日期] 2020-12-05。

[作者简介] 李泽海(1994—), 男, 湖北省潜江市人, 硕士生, 电话 18507126240, 电邮 451019817@qq.com。通讯作者: 顾汉念, 电话 15285099275, 电邮 guhannian@vip.gyig.ac.cn。

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2018YFC1903504)。

存的环境要求, 又是综合利用的前提。目前, 赤泥脱碱主要有水洗法^[17]、酸浸法^[18]、湿法碳化法^[19]、海水法^[20]和石膏法等^[21]。使用酸性废液来降低赤泥碱性是一种低成本且安全的方法^[22]。

电解锰渣是生产电解锰过程中锰矿石经过硫酸浸出、中和、压滤后产生的工业固体废弃物^[23-24]。电解锰渣渗滤液是电解锰渣经堆存后产生的酸性废水, pH约为5.9^[25], 其中的可溶性锰和氨氮等污染物迁移到周边土壤、地下水及河流中, 对生态环境及人类健康造成严重威胁^[26]。利用电解锰渣渗滤液对赤泥进行脱碱处理成本低廉, 且可

以减少两种污染物对环境的污染。

本研究采用电解锰渣渗滤液对赤泥进行脱碱处理, 考察了脱碱过程的影响因素, 并对脱碱后赤泥进行表征, 为赤泥脱碱工艺实际应用提供理论支撑, 同时解决电解锰渣渗滤液的排放问题。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

赤泥取自某铝业公司, pH为11.82, 赤泥的主要化学成分见表1, 其中碱主要以Na和K的化合物形式存在^[27]。电解锰渣取自某矿业公司。

表1 赤泥的主要化学成分

氧化物形态	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO
质量分数/%	21.54	0.05	15.20	0.05	19.98	1.04	1.62	0.03
氧化物形态	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	SrO	TiO ₂	烧失量	
质量分数/%	4.97	0.37	16.69	1.04	0.13	4.71	11.30	

JM-B 30002型电子天平(余姚市纪铭称重校验设备有限公司); THZ-82A型恒温水浴振荡器(常州金坛良友仪器有限公司); SHZ-D(III)型循环水式多用真空泵(上海力辰邦西仪器科技有限公司); WGL-125B型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司); TD5A型台式大容量离心机(常州市万合仪器制造有限公司); pHs-3C型pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

1.2 实验方法

将赤泥与电解锰渣烘干、研磨、过100目筛。称取一定量的电解锰渣, 按液固比为2 mL/g加入去离子水, 恒温水浴振荡器转速为240 r/min, 室温下浸出反应2 h, 浸出反应结束后用真空泵抽滤得到电解锰渣渗滤液。电解锰渣渗滤液的主要元素组分见表2, 渗滤液pH为7.33。

表2 电解锰渣渗滤液的主要元素组分

元素组分	Ca	K	Al	Mn	Na	S	Fe
质量浓度/(mg · L ⁻¹)	267.0	46.4	0.5	2 750.0	83.2	6 240.0	0.2

取5 g赤泥置于锥形瓶中, 按液固比为10 mL/g加入电解锰渣渗滤液, 在恒温水浴振荡器中于一定温度下浸出反应一段时间, 经冷却、离心、过滤得到滤液和滤渣, 向滤渣中再加入电解锰渣渗滤液, 循环浸出5次。测定滤液中Na和K的质量浓度并计算其脱除率。采用以下公式计算赤泥的总Na或K的脱除率(W , %)。

$$W_1 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m \times 1\,000 \times w} \times 100\% \quad (1)$$

$$W_2 = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V}{m_1 \times 1\,000 \times w} \times 100\% \quad (2)$$

$$W_3 = \frac{(\rho_3 - \rho_0) \times V}{m_2 \times 1\,000 \times w} \times 100\% \quad (3)$$

$$W_4 = \frac{(\rho_4 - \rho_0) \times V}{m_3 \times 1\,000 \times w} \times 100\% \quad (4)$$

$$W_5 = \frac{(\rho_5 - \rho_0) \times V}{m_4 \times 1\,000 \times w} \times 100\% \quad (5)$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 \quad (6)$$

式中: W_1, W_2, W_3, W_4, W_5 分别为每级浸出后Na或K的脱除率, %; $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4, \rho_5$ 分别为每级浸出后浸出液中Na或K的质量浓度, mg/L; ρ_0 为电解锰渣渗滤液中Na或K的质量浓度, mg/L; V 为电解锰渣渗滤液的体积, L; m 为赤泥的质量, g; m_1 为1次浸出渣的质量, g; m_2 为2次浸出渣的质量, g; m_3 为3次浸出渣的质量, g; m_4 为4次浸出渣的质量, g; w 为赤泥中Na或K的质量分数, %。

1.3 分析表征

采用PANalytical PW2424型荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)测定赤泥的主要化学成分;使用Empyrean型X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)分析脱碱前后赤泥的物相组成;采用FEI Scios型扫描电子显微镜(赛默飞公司)观测脱碱前后赤泥的微观形貌;采用Thermo Scientific K-Alpha+型X射线光电子能谱(赛默飞公司)分析脱碱前后赤泥表面元素组成;采用Varian VISTA型电感耦合等离子体发射光谱仪(瓦里安公司)测定电解锰渣渗滤液和脱碱反应后浸出液中Na和K的质量浓度;采用pHS-SC型pH计(上海仪电分析仪器有限公司)测定浸出液pH。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对Na、K脱除率的影响

在电解锰渣渗滤液与赤泥的液固比(以下简称液固比)为10 mL/g、反应时间为2.0 h、5级浸出的反应条件下,反应温度对Na、K脱除率的影响见图1。由图1可知:Na、K脱除率均随反应温度升高而提高;当反应温度升至95 °C时,Na脱除率为78.31%,K脱除率为80.93%,浸出液pH为7.96。这是因为反应温度升高能提高分子活性,加快化学反应速率^[28]。

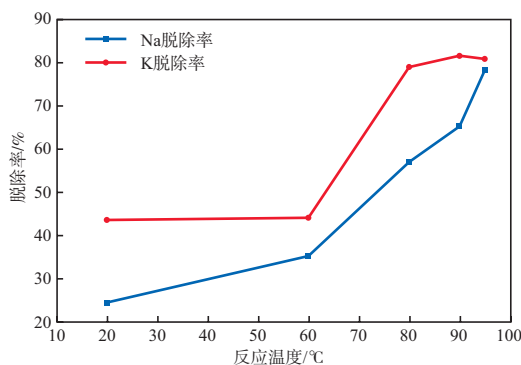


图1 反应温度对Na、K脱除率的影响

2.2 反应时间对Na、K脱除率的影响

在反应温度为90 °C、液固比为10 mL/g、5级浸出的反应条件下,反应时间对Na、K脱除率的影响见表3。由表3可见:随反应时间延长,Na、K脱除率均逐渐提高;当反应时间为2.0 h时,Na脱除率达65.35%,K的脱除率达81.67%。这是因为延长反应时间,促使电解锰渣渗滤液与赤泥颗粒充分接触,从而使碱脱除率升高^[29]。综合考虑处理效果和运营成本,本实验选择反应时间为2.0 h。

响见表3。由表3可见:随反应时间延长,Na、K脱除率均逐渐提高;当反应时间为2.0 h时,Na脱除率达65.35%,K的脱除率达81.67%。这是因为延长反应时间,促使电解锰渣渗滤液与赤泥颗粒充分接触,从而使碱脱除率升高^[29]。综合考虑处理效果和运营成本,本实验选择反应时间为2.0 h。

表3 反应时间对Na、K脱除率的影响

反应时间/h	1.0	1.5	2.0
Na脱除率/%	55.35	60.37	65.35
K脱除率/%	68.45	70.98	81.67

2.3 脱碱后赤泥的表征结果

2.3.1 XRD

脱碱前后赤泥的XRD谱图见图2。由图2可见:脱碱前后赤泥的物相组成没有明显区别;当反应温度升高至95 °C时,出现了CaSO₄物相,表明电解锰渣渗滤液中的SO₄²⁻与赤泥中Ca²⁺发生了反应。

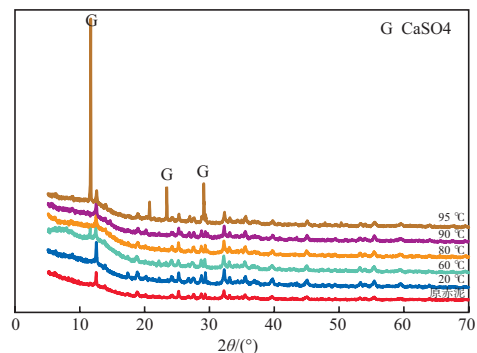


图2 脱碱前后赤泥的XRD谱图

2.3.2 XRF

对脱碱后赤泥进行XRF表征。脱碱后赤泥的主要化学成分见表4。由表4可知,赤泥经电解锰渣渗滤液脱碱处理后,Na₂O质量分数从4.97%降至1.02%,K₂O质量分数从1.04%降至0.51%。此时赤泥中Na的质量分数为0.76%,K的质量分数为0.41%。脱碱后赤泥中Al₂O₃、Fe₂O₃、SiO₂等质量分数较高,可作为建筑材料进行利用^[30]。

表4 脱碱后赤泥的主要化学成分

氧化物形态	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO
质量分数/%	20.14	0.09	9.08	0.06	17.74	0.51	3.25	9.59
氧化物形态	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	SrO	TiO ₂	烧失量	
质量分数/%	1.02	0.36	15.84	4.16	0.10	4.62	13.17	

2.3.3 SEM

脱碱前后赤泥的SEM照片见图3。由图3可

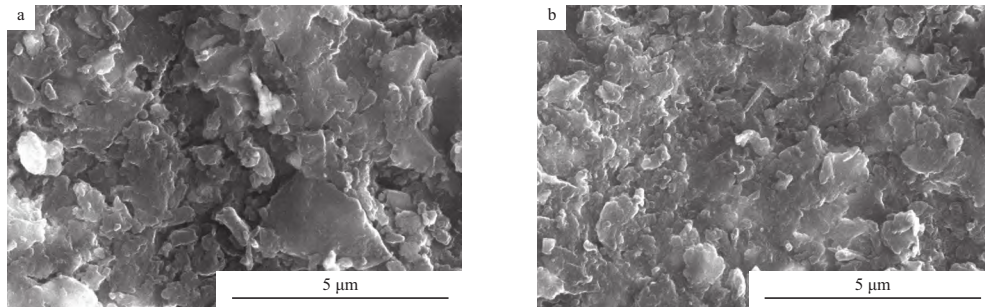


图3 脱碱前(a)后(b)赤泥的SEM照片

2.3.4 XPS

脱碱前后赤泥表面元素组成见图4。由图4可见：脱碱前赤泥表面主要元素成分包括Na、Ca、K、O等；脱碱后，Na、K的特征峰强度降低，可见电解锰渣渗滤液有效降低了赤泥中Na、K的含量。

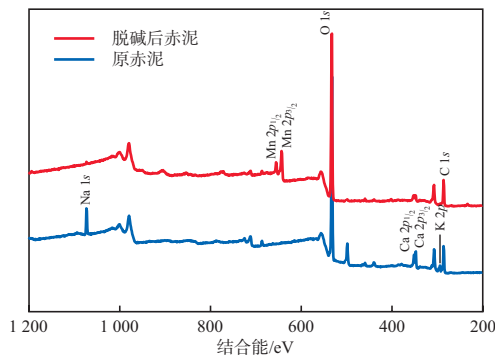


图4 脱碱前后赤泥表面元素对比

3 结论

a) 采用电解锰渣渗滤液对赤泥进行脱碱处理，在赤泥加入量为5 g、液固比为10 mL/g、反应温度为95 ℃、反应时间为2.0 h、5次浸出的最佳条件下，Na脱除率达78.31%，K脱除率达80.93%，浸出液pH为7.96。电解锰渣渗滤液对赤泥的脱碱效果较好。

b) 脱碱后赤泥中Na的质量分数为0.76%，K的质量分数为0.41%，反应前后赤泥的微观形貌未发生明显变化。

参 考 文 献

[1] 顾汉念, 郭腾飞, 马时成, 等. 赤泥中铁的提取与回收利用研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(9):

见, 脱碱前后赤泥微观形貌未发生明显变化, 均呈片层状结构。

3599 – 3608.

- [2] 苏泽林, 王东波, 黄纤晴, 等. 高碱性拜耳法赤泥碳酸化脱碱及其机理研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(5): 1547 – 1552.
- [3] LI Y W, JIANG J, XUE S G, et al. Effect of ammonium chloride on leaching behavior of alkaline anion and sodium ion in bauxite residue[J]. T Nonferrous Metal Soc, 2018, 28(10): 2125 – 2134.
- [4] XUE S G, KONG X F, ZHU F, et al. Proposal for management and alkalinity transformation of bauxite residue in China[J]. Environ Sci Pollut Res, 2016, 23(13): 12822 – 12834.
- [5] 顾汉念, 崔姗姗, 王宁, 等. 赤泥中碱的分布特征与淋滤效果研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(2): 45 – 48, 78.
- [6] YE J, CONG X G, ZHANG P Y, et al. Preparation of a new granular acid-activated neutralized red mud and evaluation of its performance for phosphate adsorption[J]. ASC Sustainable Chem Eng, 2015, 3(12): 3324 – 3331.
- [7] XUE S G, ZHU F, KONG X F, et al. A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (red mud)[J]. Environ Sci Pollut Res, 2016, 23(2): 1120 – 1132.
- [8] 张毅, 莫皓然. 赤泥脱碱技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(2): 26 – 29, 33.
- [9] LIU X, ZHANG N. Utilization of red mud in cement production: a review[J]. Waste Manage Res, 2011, 29(10): 1053 – 1063.
- [10] GU H N, WANG N, LIU S R. Radiological restrictions of using red mud as building material additive[J]. Waste Manage Res, 2012, 30(9): 961 – 965.
- [11] 张成林, 王家伟, 刘华龙, 等. 赤泥脱碱技术研究

- 现状与进展[J]. 矿产综合利用, 2014(2): 11 - 14, 36.
- [12] 王月娇, 丁健, 马淑花, 等. 高铁赤泥中氧化铁与钠硅渣的分离[J]. 过程工程学报, 2013, 13(5): 795 - 800.
- [13] 王西岳, 尹国勋, 邢明飞. 铝厂赤泥“霜”物质成分分析[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2011, 30(3): 361 - 365.
- [14] 薛生国, 李晓飞, 孔祥峰, 等. 赤泥碱性调控研究进展[J]. 环境科学学报, 2017, 37(8): 2815 - 2828.
- [15] 张乐观, 王国贞, 段璐淳. 水洗处理赤泥初步脱碱[J]. 无机盐工业, 2011, 43(2): 57 - 58.
- [16] LIU W C, CHEN X Q, LI W X, et al. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China[J]. J Clean Prod, 2014, 84(1): 606 - 610.
- [17] 张国立, 李绍纯, 张馨元, 等. 拜耳法赤泥水洗脱碱工艺的研究[J]. 青岛理工大学学报, 2012, 33(4): 59 - 62.
- [18] PEPPER R A, COUPERTHWAITTE S J, MILLAR G J. Comprehensive examination of acid leaching behavior of mineral phases from red mud: recovery of Fe, Al, Ti, and Si[J]. Miner Eng, 2016, 99: 8 - 18.
- [19] LI R B, ZHANG T Y, LIU Y, et al. Calcification-carbonation method for red mud processing[J]. J Hazard Mater, 2016, 316: 94 - 101.
- [20] RAI S, WASEWAR K L, LATAYE D H, et al. Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi's methodology[J]. Int J Environ Sci Technol, 2013, 10(2): 305 - 314.
- [21] COURTNEY R, KIRWAN L. Gypsum amendment of alkaline bauxite residue - plant available aluminium and implications for grassland restoration[J]. Ecol Eng, 2014, 42(5): 279 - 282.
- [22] LI Y W, LUO X H, LI C X, et al. Variation of alkaline characteristics in bauxite residue under phosphogypsum amendment[J]. J Cent South Univ, 2019, 26(2): 361 - 372.
- [23] 马时成, 梅再美, 顾汉念, 等. 锰渣-赤泥吸附剂制备及其对铜(II)吸附性能[J]. 无机盐工业, 2020, 52(3): 85 - 89.
- [24] 金修齐, 黄代宽, 赵书晗, 等. 电解锰渣胶凝固化研究进展及其胶结充填可行性探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(1): 97 - 103.
- [25] 张蕾. 锰渣性质的研究及无害化处理[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [26] 何德军, 舒建成, 陈梦君, 等. 电解锰渣建材资源化研究现状与展望[J]. 化工进展, 2020, 39(10): 4227 - 4237.
- [27] 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.
- [28] 朱晓波, 李望, 管学茂. 赤泥水浸脱碱实验及动力学研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(1): 41 - 43.
- [29] 崔姗姗, 王宁, 顾汉念. CaCl₂废液在赤泥脱碱中的应用[J]. 化工环保, 2016, 36(5): 553 - 556.
- [30] 曾华, 吕斐, 胡广艳, 等. 拜耳法赤泥脱碱新工艺及其土壤化研究[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(3): 1 - 7.

(编辑 祖国红)



扫码了解更多相关信息