



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113087328 B

(45) 授权公告日 2022.03.18

(21) 申请号 202110451851.8

(22) 申请日 2021.04.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113087328 A

(43) 申请公布日 2021.07.09

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 顾汉念 李泽海 洪冰 王宁

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理
事务所(普通合伙) 11562

代理人 张雪

(51) Int. Cl.

G02F 11/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108975364 A, 2018.12.11

CN 112170441 A, 2021.01.05

CN 109608073 A, 2019.04.12

Yongchao Li等. Mechanism study on manganese(II) removal from acid mine wastewater using red mud and its application to a lab-scale column. 《Journal of Cleaner Production》. 2020,

审查员 朱玲

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种利用锰渣渗滤液脱除赤泥中钠和钾的方法

(57) 摘要

本发明公开一种利用锰渣渗滤液脱除赤泥中钠和钾的方法,包括以下步骤:(1)将赤泥和锰渣分别经过干燥、研磨和过筛处理;(2)在处理后的锰渣中加水进行浸出反应,过滤,得到锰渣渗滤液;(3)在处理后的赤泥中加入锰渣渗滤液再次进行五阶段浸出反应,离心、洗涤、过滤,得到锰渣渗滤液脱碱后的赤泥。本发明提出了一种利用锰渣渗滤液对赤泥进行脱碱处理的新工艺,对赤泥中钠和钾的脱除效果高,且脱碱后赤泥中主要化学组成变化不大,有利于赤泥在建材中的添加使用,是一种“以废治废”调控赤泥碱性的方法。

1. 一种利用锰渣渗滤液脱除赤泥中钠和钾的方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 将赤泥和锰渣分别经过干燥、研磨和过筛处理;
 - (2) 在处理后的锰渣中加水进行浸出反应,过滤,得到锰渣渗滤液;
 - (3) 在处理后的赤泥中加入锰渣渗滤液再次进行浸出反应,重复浸出,离心、洗涤、过滤,得到含钠与钾浸出液和锰渣渗滤液脱碱后的赤泥,脱碱后赤泥经水浸后重金属离子浓度低;
 - 步骤(2)所述锰渣为电解锰渣或生产硫酸锰排放的硫酸锰渣;
 - 步骤(3)所述浸出反应条件为:在温度为90-95℃条件下反应1-2h,振荡转速为240r/min;
 - 步骤(3)所述锰渣渗滤液与赤泥的液固比为8-12mL/g。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述干燥温度为70-90℃,干燥时间为24h。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述过筛为过80-120目筛。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述水与锰渣的液固比为1-3mL/g。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述浸出条件为:在室温条件下反应1.5-2.5h,振荡转速为240r/min。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述重复次数为4-6次。
7. 一种用权利要求1-6任一项所述的方法制备的脱碱赤泥,其特征在于,脱碱后的赤泥中生成水碳铝锰石。

一种利用锰渣渗滤液脱除赤泥中钠和钾的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及工业固体废弃物的无害化处理领域,具体涉及一种利用锰渣渗滤液脱除赤泥中钠和钾的方法。

背景技术

[0002] 赤泥是氧化铝精炼工艺中产出的工业固体废弃物,每生产1吨氧化铝会产生1.5吨左右的赤泥。截至2018年,全球赤泥累计堆存量已经超过46亿吨;全球赤泥的年产量已超过1.6亿吨,其中我国赤泥的年增加量约1亿吨左右。而中国的赤泥累积量也已超过7.9亿吨。而且,随着赤泥的排放与堆存逐渐增加,其安全处置带来巨大挑战,制约了氧化铝工业的发展。赤泥的高产量与低消耗导致其堆存量逐年增加。而赤泥的强碱性、高盐分一方面在堆存过程中带来严重的环境问题,另一方面也限制了赤泥的综合利用,已成为制约世界各国铝业可持续发展的瓶颈。因此赤泥脱碱是解决赤泥堆存问题和综合利用问题的主要方向。锰渣渗滤液是锰渣经堆存后产生的弱酸性废水,pH约为5.9,其中的可溶性锰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。因此,利用锰渣渗滤液对赤泥进行脱碱处理,不仅降低赤泥碱性而且解决锰渣渗滤液的排放问题,降低赤泥和锰渣渗滤液所产生的环境影响,为“以废治废”调控赤泥碱性的基本思路提供了参考。

[0003] 目前赤泥脱碱工艺主要包括水洗法、酸中和法、海水法以及石膏法。水洗法的耗水量大且脱碱效率低;酸中和法导致赤泥中硅、铝和铁溶解在液相中并形成胶体,造成难以过滤的问题。此外,酸中和法导致脱碱赤泥的产率降低且呈酸性,不利于后续利用,海水法需要较高的液固比,并且不适用于非沿海地区的氧化铝工业。石膏法中由于石膏的溶解速度慢,很难被广泛地应用。

[0004] 因此,如何开发一种新的赤泥脱碱方法是亟需解决的技术难题。

发明内容

[0005] 针对上述技术问题,本发明提供一种利用锰渣渗滤液脱除赤泥中钠和钾的方法,该方法通过含锰、钙等元素的锰渣渗滤液对赤泥脱碱,使得赤泥的钠钾释放,在脱碱后的赤泥中生成水碳铝锰石($[\text{Mn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$),有利于其在建材中的添加使用。

[0006] 为实现上述技术目的,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种利用锰渣渗滤液脱除赤泥中钠和钾的方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将赤泥和锰渣分别经过干燥、研磨和过筛处理;

[0009] (2) 在处理后的锰渣中加水,置于恒温水浴振荡器中进行浸出反应,过滤,得到锰渣渗滤液;

[0010] (3) 在处理后的赤泥中加入锰渣渗滤液,置于恒温水浴振荡器中再次进行浸出反应,重复浸出,离心、洗涤、过滤,得到锰渣渗滤液脱碱后的赤泥。

[0011] 优选的,步骤(1)所述干燥温度为70-90℃,干燥时间为24h。

[0012] 优选的,步骤(1)所述过筛为过80-120目筛。

- [0013] 优选的,步骤(2)所述锰渣为电解锰渣或生产硫酸锰排放的硫酸锰渣。
- [0014] 优选的,步骤(2)所述水与锰渣的液固比为1-3mL/g。
- [0015] 优选的,步骤(2)所述浸出条件为:在室温条件下反应1.5-2.5h,振荡转速为240r/min。
- [0016] 优选的,步骤(3)所述浸出反应条件为:在温度为90-95℃条件下反应1-2h,振荡转速为240r/min。
- [0017] 优选的,步骤(3)所述锰渣渗滤液与赤泥的液固比为8-12mL/g。
- [0018] 优选的,步骤(3)所述重复次数为4-6次。优选重复5次。
- [0019] 本发明还提供一种利用上述方法制备的脱碱赤泥。
- [0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:
- [0021] 传统酸法脱碱时,往往使得赤泥中的铝、铁、钙等成分发生溶出,产生胶体不利于过滤分离,脱碱后赤泥偏酸性,不利于后续在建材领域的添加使用。本方法采用以废治废的思路,以锰渣渗滤液作为脱碱原料对赤泥中的钾和钠进行脱除,有效降低赤泥中的碱性物质含量的同时,脱碱过程中氧化铝、二氧化硅、氧化铁等成分的含量基本不变,有利于过滤分离,且脱碱后赤泥经水浸后几乎没有释放重金属,对环境基本无害。此外,本方法通过含锰、钙等元素的渗滤液对赤泥脱碱,使得赤泥的钠钾释放,在脱碱后的赤泥中生成水碳铝锰石,有利于其在建材中的添加使用。
- [0022] 本发明采用锰渣渗滤液和赤泥进行反应,主要是利用其中的锰离子把赤泥中的钠钾交换出来,并不是简单的将酸性废渣和赤泥混合,利用酸碱中和的方式进行脱碱,本发明为赤泥脱碱提供了一条新路线。

具体实施方式

- [0023] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。
- [0024] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。
- [0025] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。
- [0026] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本申请说明书和实施例仅是示例性的。
- [0027] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0028] 实施例1

[0029] (1) 将赤泥原样和电解锰渣分别在80℃下烘干24h并过100目筛;

[0030] (2) 在处理后的电解锰渣中加水(水与锰渣的液固比为2mL/g),在恒温水浴振荡器中以转速为240r/min,在室温条件下浸出反应2h,过滤,得到电解锰渣渗滤液;

[0031] (3) 取5g经过筛后的赤泥样品置于锥形瓶中,按照电解锰渣渗滤液与赤泥的液固比为10mL/g的量加入电解锰渣渗滤液,在恒温水浴振荡器中以转速为240r/min,温度为95℃反应2h。循环浸出五次,经离心、洗涤、过滤得到含钠与钾浸出液和电解锰渣渗滤液脱碱赤泥。

[0032] 钠和钾的浸出率分别可达78.31%和80.78%,浸出液pH为7.96。

[0033] 实施例2

[0034] 同实施例1,区别在于,将所述电解锰渣替换成硫酸锰渣。

[0035] 钠和钾的浸出率分别可达80.48%和73.77%,浸出液pH为7.61。

[0036] 实施例3

[0037] 同实施例2,区别在于,步骤(3)反应温度为90℃。

[0038] 钠和钾的浸出率分别可达72.84%和70%,浸出液pH为7.71。

[0039] 实施例4

[0040] (1) 将赤泥原样和电解锰渣分别在70℃下烘干24h并过120目筛;

[0041] (2) 在处理后的电解锰渣中加水(水与锰渣的液固比为1mL/g),在恒温水浴振荡器中以转速为240r/min,在室温条件下浸出反应2h,过滤,得到电解锰渣渗滤液;

[0042] (3) 取5g经过筛后的赤泥样品置于锥形瓶中,按照电解锰渣渗滤液与赤泥的液固比为8mL/g的量加入电解锰渣渗滤液,在恒温水浴振荡器中以转速为240r/min,温度为95℃反应2h。循环浸出六次,经离心、洗涤、过滤得到含钠与钾浸出液和电解锰渣渗滤液脱碱赤泥。

[0043] 钠和钾的浸出率分别可达74.12%和72.3%,浸出液pH为7.46。

[0044] 实施例5

[0045] (1) 将赤泥原样和电解锰渣分别在90℃下烘干24h并过80目筛;

[0046] (2) 在处理后的电解锰渣中加水(水与锰渣的液固比为2mL/g),在恒温水浴振荡器中以转速为240r/min,在室温条件下浸出反应2h,过滤,得到电解锰渣渗滤液;

[0047] (3) 取5g经过筛后的赤泥样品置于锥形瓶中,按照电解锰渣渗滤液与赤泥的液固比为12mL/g的量加入电解锰渣渗滤液,在恒温水浴振荡器中以转速为240r/min,温度为92℃反应2h。循环浸出四次,经离心、洗涤、过滤得到含钠与钾浸出液和电解锰渣渗滤液脱碱赤泥。

[0048] 钠和钾的浸出率分别可达75.4%和76.3%,浸出液pH为7.11。

[0049] 试验1

[0050] 对实施例1-2以液固比为10mL/g在室温的条件下水浸2h。过滤后采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测试重金属离子的浓度,结果如表1所示。

[0051] 表1实施例1-2中脱碱赤泥中重金属离子在水溶液中的浓度(mg/L)

样品	As	Ba	Hg	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Zn	Mg
[0052] 实施例 1	<0.01	0.05	<0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.02	28.20	0.01	29.30
实施例 2	<0.01	0.04	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	14.70	<0.01	1.00

[0053] 从表1中可以看出,脱碱后赤泥经水浸后重金属离子浓度非常低,对环境的影响甚微,因此,利用锰渣渗滤液脱碱能有效降低赤泥的碱度,且对环境几乎不造成影响。

[0054] 对比例1

[0055] 同实施例1,区别在于,直接将电解锰渣与赤泥和水混合。

[0056] 结果发现:钠和钾的浸出率分别为62.1%和71.4%,浸出液pH为7.23。说明未电解锰渣未经浸出反应得到电解锰渣渗滤液,导致其脱除效率严重下降。

[0057] 对比例2

[0058] 同实施例1,区别在于,水与锰渣的液固比为5mL/g。

[0059] 结果发现:钠和钾的浸出率分别为73.6%和79.4%。

[0060] 对比例3

[0061] 同实施例1,区别在于,电解锰渣渗滤液与赤泥的液固比为15mL/g。

[0062] 结果发现:钠和钾的浸出率分别为78.33%和80.93%。与实施例1液固比为10mL/g相比,钠和钾的浸出率提高极其不明显,说明电解锰渣渗滤液不需要添加过多,添加太多增加生产成本。

[0063] 对比例4

[0064] 同实施例1,区别在于,步骤(3)反应温度为90℃。

[0065] 结果发现:钠和钾的浸出率分别为71.4%和76.5%。

[0066] 对比例5

[0067] 同实施例1,区别在于,步骤(3)反应温度为100℃。

[0068] 结果发现:钠和钾的浸出率分别为69.23%和71.09%。

[0069] 对比例6

[0070] 同实施例1,区别在于,步骤(3)循环浸出3次。

[0071] 结果发现:钠和钾的浸出率分别为76.45%和78.52%。

[0072] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。