

CaCl₂废液在赤泥脱碱中的应用

崔姗姗^{1,2}, 王 宁¹, 顾汉念¹

(1. 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;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

[摘要] 采用CaCl₂废液对赤泥进行脱碱处理。分析了脱碱机理, 考察了CaCl₂废液对赤泥进行脱碱处理的影响因素。研究表明, 在赤泥加入量为5 g、CaCl₂废液加入量为4 mL、反应温度为80 ℃、反应时间为4 h的最佳条件下, Na去除率达75%, 脱碱后赤泥中Na的质量分数低于0.8%, 脱碱后CaCl₂废液的pH约为7。CaCl₂废液对赤泥进行脱碱处理的脱碱机理为CaCl₂废液中的CaCl₂、MgCl₂和酸与赤泥中的碱发生离子交换反应, 使得赤泥中的Na转化为NaCl, 进入到溶液中, 从而脱除赤泥中的碱。

[关键词] 赤泥; CaCl₂废液; 脱碱; 离子交换反应

[中图分类号] X705

[文献标志码] A

[文章编号] 1006-1878(2016)05-0553-04

[DOI] 10.3969/j.issn.1006-1878.2016.05.015

Application of CaCl₂ waste liquor in dealkalization of red mud

Cui Shanshan^{1,2}, Wang Ning¹, Gu Hannian¹

(1. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang Guizhou 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Red mud was treated by dealkalization using CaCl₂ waste liquor. The mechanism of dealkalization was discussed and the factors affecting dealkalization of red mud with CaCl₂ waste liquor were studied. The results show that under the optimum conditions of red mud dosage 5 g, CaCl₂ waste liquor dosage 4 mL, reaction temperature 80 ℃ and reaction time 4 h, the removal rate of Na is 75%, the mass fraction of Na in the treated red mud is less than 0.8%, and pH of the CaCl₂ waste liquor after dealkalization is about 7. The mechanism of red mud dealkalization with CaCl₂ waste liquor is that the ion-exchangeable reaction between CaCl₂, MgCl₂, acid in CaCl₂ waste liquor and alkali in red mud is carried out, and Na in the red mud is changed into NaCl and then dissolves in the solution, thus alkali is removed from red mud.

Key words: red mud; CaCl₂ waste liquor; dealkalization; ion exchange reaction

从中低品位含稀土磷矿中有效回收利用稀土元素的方法是盐酸法生产磷酸氢钙, 但会产生大量的CaCl₂废液^[1]。少数企业将CaCl₂废液浓缩、冷却、结晶、干燥后回收CaCl₂·2H₂O, 多数企业将CaCl₂废液直接外排, 造成环境污染和资源浪费^[2]。

赤泥是氧化铝生产中产生的固体废弃物, 化学成分复杂^[3], 目前主要采用筑坝堆存赤泥, 易造成环境污染且会引发安全隐患^[4], 而且赤泥中的许多可回收利用的成分并未得到合理的利用, 造成了资源的浪费^[5-9], 而制约赤泥在建筑行业回收利用的主要原因是赤泥的碱含量较高。

本工作利用CaCl₂废液对赤泥进行脱碱处理, 分析了赤泥和CaCl₂废液的成分特征, 介绍了脱碱机理, 考察了CaCl₂废液对赤泥进行脱碱处理的影响因素。

[收稿日期] 2016-01-29; [修订日期] 2016-03-03。

[作者简介] 崔姗姗(1990—), 女, 河北省衡水市人, 硕士生, 电话 18786029731, 电邮 18786029731@163.com。联系人: 王宁, 电话 13885103353, 电邮 nwang@vip.gyig.ac.cn。

[基金项目] 贵州省重大专项(黔科合重大专项字[2012])6016)。

1 实验部分

1.1 材料、试剂和仪器

赤泥为烧结法赤泥，取自中国铝业贵州分公司曹官村赤泥堆场，赤泥样品为固体，呈硬块状，经破碎、混匀、干燥、磨细处理后进行分析检测，质量组成为：Al₂O₃ 12.00%，CaO 32.80%，Na₂O 3.13%，Fe₂O₃ 7.85%，K₂O 1.31%，MgO 1.05%，SiO₂ 17.70%，TiO₂ 3.61%，其他19.20%。

CaCl₂废液为萃取磷酸后的CaCl₂废液，取自贵州省冶金化工研究所。各元素含量为：Ca 61 480 mg/L，Mg 2 560 mg/L，P 84 mg/L，Na 142 mg/L，Fe 0.2 mg/L，K 237 mg/L，Si 152 mg/L，Ti 0.05 mg/L。废液pH约为1。

JM-B型电子天平：余姚市纪铭称重校验设备有限公司；FS-100型高速万能粉碎机：鹤壁市天冠仪器仪表有限公司；SHZ-82A型数显恒温水浴振荡器：金坛市友联仪器研究所；LXJ-A型离心机：金坛市友联仪器研究所；HY-4型调速多用振荡器：金坛市友联仪器研究所；DHG-9076型电热恒温鼓风干燥箱：金坛市友联仪器研究所。

1.2 实验方法

称取5 g赤泥试样置于烧杯中，加入一定量的CaCl₂废液，再加入一定量的去离子水，加热至一定温度，然后在恒温振荡器中反应一段时间，反应完成后冷却、离心分离、过滤，一次过滤后向滤饼中加入一定量的去离子水，振荡洗涤后再次过滤。测定滤液中Na的含量，计算Na去除率。

1.3 分析方法

采用ME—ICP电感耦合等离子体发射光谱仪对滤液中的钠元素进行检测，仪器型号为Varian VISTA，产地美国；滤液pH采用pH计进行测量，型号为pH 3-3C，由上海精密科学仪器有限公司生产。

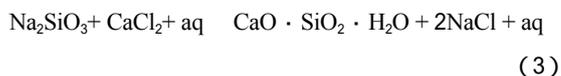
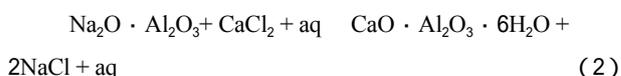
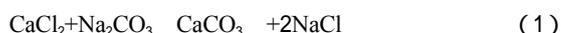
2 结果与讨论

2.1 脱碱机理

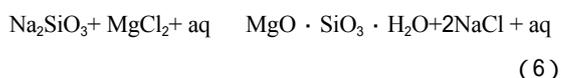
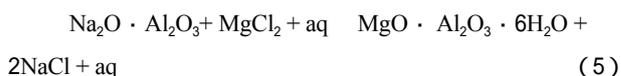
CaCl₂废液对赤泥进行脱碱的反应机理较为复杂，这是因为CaCl₂废液的成分复杂，其中可能含有的其他成分如MgCl₂和酸也可以与赤泥进行离子交换作用从而达到脱碱的效果。脱碱处理的本质是固相与液相、液相与液相之间的离子交换反应，反应过程中赤泥中的碱进入液相中，从而与固相的赤

泥脱离。可能的反应机理如下。

1) CaCl₂与赤泥中碱的反应

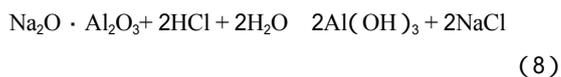


2) MgCl₂与赤泥中碱的反应



3) 酸与赤泥中碱的反应

CaCl₂废液中的酸可能有盐酸、磷酸等，以盐酸为例。



由于以上反应的发生，使得赤泥中的Na转化为NaCl，从而进入溶液中，使赤泥中的碱得以脱除。反应后经洗涤、过滤后NaCl随滤液排出，NaCl的环境负荷要比CaCl₂低的多。

2.2 最佳反应条件的确定

2.2.1 CaCl₂废液加入量

在赤泥加入量为5 g、反应温度为80 ℃、反应时间为4 h的条件下，CaCl₂废液加入量对Na去除率的影响见图1。

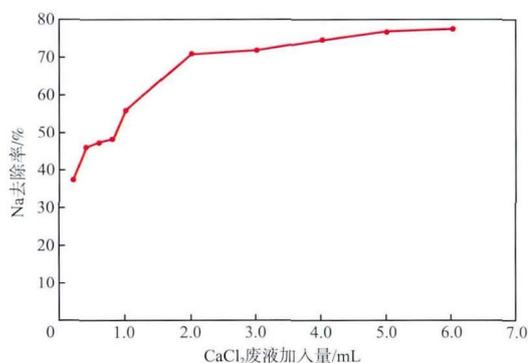


图1 CaCl₂废液加入量对Na去除率的影响

由图1可见：随着CaCl₂废液加入量的增大，Na去除率先迅速提高后趋于平缓提高，这是因为随着CaCl₂废液加入量的增大，溶液中的Ca²⁺浓度逐渐增大，Ca²⁺与赤泥颗粒接触的机率逐渐增大，从

而有更多的Ca²⁺可以与赤泥中的Na⁺进行离子交换反应；当CaCl₂废液加入量超过4 mL，即CaCl₂废液与赤泥的相对量超过0.8 mL/g时，Na去除率的提高趋于平缓，这是因为可以与CaCl₂进行离子交换反应的碱已经基本反应完全，CaCl₂废液的加入量再增加，Na去除率也不会提高很多。故本实验选择CaCl₂废液加入量为4 mL，即CaCl₂废液与赤泥的相对量为0.8 mL/g较适宜。

2.2.2 反应温度

在赤泥加入量为5 g、CaCl₂废液加入量为4 mL、反应时间为4 h的条件下，反应温度对Na去除率的影响见图2。由图2可见：随着反应温度的升高，Na去除率明显提高，这是因为随反应温度的升高，分子活动性有所提高，Ca²⁺可以与赤泥颗粒充分接触，使离子交换反应进行的更充分；当反应温度升高至80 时，Na去除率达75%，脱碱后赤泥中Na的质量分数低于0.8%；随着反应温度的继续升高，Na去除率升高趋势趋于平缓。综合考虑脱碱效果和能耗，本实验选择反应温度为80 较适宜。

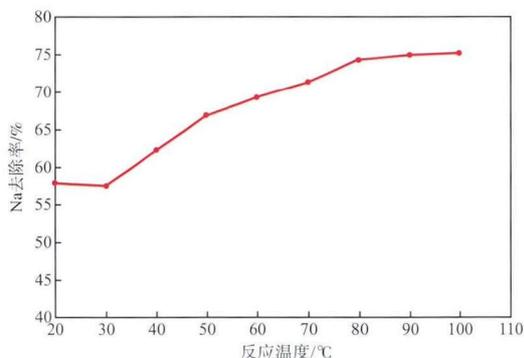


图2 反应温度对Na去除率的影响

2.2.3 反应时间

在赤泥加入量为5 g、CaCl₂废液加入量为4 mL、反应温度为80 的条件下，反应时间对Na去除率的影响见图3。由图3可见：随着反应时间的逐渐延长，Na去除率迅速提高，这是因为随着反应时间的延长，Ca²⁺与赤泥颗粒的离子交换反应得以充分进行；当反应时间超过4 h时，Na去除率升高趋势趋于平缓；当反应时间超过5 h时，Na去除率反而略有下降，这是因为随着反应时间的进一步延长，Ca²⁺浓度出现下降趋势，Ca²⁺与赤泥颗粒的接触机率变小，而且不溶性的CaCO₃会将赤泥颗粒包裹，致使Na去除率降低。综合考虑本实验选择反应时

间为4 h较适宜。

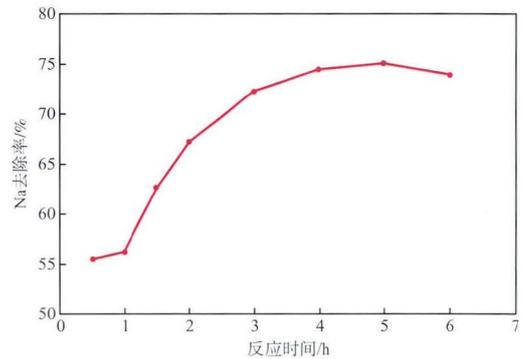


图3 反应时间对Na去除率的影响

2.2.4 小结

在赤泥加入量为5 g、CaCl₂废液加入量为4 mL、反应温度为80 、反应时间为4 h的最佳条件下，Na去除率达75%，脱碱后赤泥中Na的质量分数低于0.8%。脱碱后CaCl₂废液的pH约为7。

3 结论

a)利用CaCl₂废液对赤泥进行脱碱处理的脱碱机理为CaCl₂废液中的CaCl₂、MgCl₂和酸与赤泥中的碱发生离子交换反应，使得赤泥中的Na转化为NaCl，进入到溶液中，从而脱除赤泥中的碱。

b)在赤泥加入量为5 g、CaCl₂废液加入量为4 mL、反应温度为80 、反应时间为4 h的最佳条件下，Na去除率达75%，脱碱后赤泥中Na的质量分数低于0.8%。

c)脱碱后氯化钙废液的pH约为7，既能很好地解决赤泥的碱含量高的问题，又能解决CaCl₂废液的处理和酸性过高的问题，能降低环境负荷，又不造成资源的浪费，是一种应用前景良好的环境友好型方法。

参 考 文 献

- [1] 郭玉川, 钮敏, 许树琴. 氯化钙废液联产碳酸钙及氯化铵技术[J]. 河北科技大学学报, 2003, 24(1): 59 - 64.
- [2] 李国庭, 刘鸿雁, 张殿华, 等. 氯化钙废液制备高纯碳酸钙副产工业氯化铵新工艺[J]. 化工科技, 2000, 8(6): 46 - 48.
- [3] 景英仁, 杨奇, 景英勤. 赤泥的基本性质及工程特性[J]. 山西建筑, 2001, 27(3): 80 - 108.
- [4] Chen Bei, Chen Suying. Complex utilization of red

- mud and its safety pile-up[J]. Tech Develop Chem Ind, 2006, 35(12): 32 - 38.
- [5] 朱强, 齐波. 国内赤泥综合利用技术及发展现状[J]. 轻金属, 2009(8): 7 - 10.
- [6] 孙道兴. 赤泥脱碱处理和有关金属钛钽提取的研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(10): 49 - 52.
- [7] 赖兰萍, 周李蕾, 韩磊, 等. 赤泥综合回收与利用现状及进展[J]. 四川有色金属, 2008(1): 43 - 48.
- [8] 林建飞, 李忆冬, 韩敏芳, 等. 用赤泥捕集二氧化碳[J]. 化工环保, 2013, 33(6): 549 - 552.
- [9] 朱丽, 李焯, 张猛, 等. 硝酸铈改性赤泥制备除磷吸附剂[J]. 化工环保, 2012, 32(1): 81 - 84.

(编辑 祖国红)

· 信息动态 ·

化工园区面临洗牌 工信部编制 危化品企业搬迁方案

化工产业高产值、高税收, 是不少地区GDP及财政收入的支柱, 一直都是各地争抢的“香饽饽”。今年以来, 化工园区审批门槛抬高, 不少省份开始“忍痛”治理化工产业和园区。中国化工园区或将遭遇行业大洗牌, 迎来更严格的规范。4月份以来, 长江沿线的江西、湖南、湖北、江苏等地, 陆续宣布关停化工企业名单。其中湖北宣布, 自2015年以来共关闭重污染企业150家, 包括一些老字号化工企业。湖北、江西等地多家涉及违法的化工企业, 相关责任人被带走。5月初, 山东省发布数据称, 全省共有9 069家化工生产企业, 规模以上占63%; 有199个化工园区, 化工企业入园率32.8%。山东省经信委称, 有422个化工企业及村庄、学校, 因安全环保不符合要求等原因需要搬迁; 目前已关闭化工生产企业651家, 责令整改企业2 157家。5月12日和13日, 全国数十家化工企业园区负责人, 以及国内外数百家化工企业, 在武汉讨论化工产业和化工园区的转型和出路问题。

企业人士认为, 不能谈“化”色变, 人类生活离不开化工产业, 关键是要规范有序。过去很多化工园区匆忙上马, 缺少前期环保、规划以及法律各方面的评估。化工园区“大干快上”的思路已经成为历史, 地方布局园区的审批门槛也更严格。截至2015年底, 全国重点化工园区或以石油和化工为主导产业的工业园区共有502家, 其中国家级化工园区47家, 省级化工园区262家, 地市级化工园区193家。全国已形成石油和化学工业年产值超过千亿元的超大型园区8家, 产值在500万~1 000亿元的大型园区35家, 更多还是中小型化工园区。目前国内化工园区最多的省份是江苏省63家, 其次是山东省52家, 湖北省46家。

工信部原材料工业司副司长潘爱华前段时间去山东调研, 发现山东省就有园区近200家, 全国的化工园区应该在1 000家以上, 而多数化工园区只是化工企业在地理上的集聚, 很多园区连消防站、公共走廊都没有, 还有的园区化工企业跟乡镇、村庄混在一起, 一旦出现事故, 不堪设想。潘爱华副司长透露, 目前工信部正在牵头编制《推进城镇人口密集区高风险危化品生产企业搬迁改造工作方案》, 方案已经达成了各方共识, 正在上报国务院。

中国石油和化学工业联合会化工园区工作委员会秘书长杨挺说, 化工园区布局过多过散的局面还没有解决, 比如环渤海的13个地级市中, 有12家提出建设世界级石化园区的构想。有些地级市, 一个市就有十多家化工园区, 更有一个县的化工园区就超过了10家。

“十三五”期间, 要进一步严格规范化工园区审批权限。希望在2015年底工信部发布的《关于促进化工园区规范发展的指导意见》基础上, 进一步制定明晰的园区评价体系。同时, 地方要将产业规划、生态规划多规合一。

另一个受行业关注的问题就是, 自去年天津“8·12”事故以来, 危化品企业的搬迁改造。潘爱华表示, 搬迁改造涉及资金保障、人员安置、技术装备、土地置换等诸多难题, 企业往往心有余而力不足。工信部已将危化品生产企业搬迁改造项目列入了专项建设基金支持方向, 国家已安排了专项资金300余亿元支持危化品搬迁。关停和搬迁化工企业, 实践很困难, 涉及地方财政税收和地方就业人员安置。在目前化工行业部分产能过剩、利润下滑的大背景下, 危化品搬迁也需要大量的资金, 小企业的日子会不好过, 必然导致一批小企业被淘汰, 也是一个优胜劣汰的洗牌净化过程。

以上摘自《化工环保通讯》