

赤泥脱碱方法及稳定化调控研究进展

袁宏辉

同济大学 上海 200092

【摘要】：赤泥是铝工业生产过程中产生的固体废弃物，赤泥本身具有的强碱性导致其高效利用与规模化消纳被制约。对赤泥进行脱碱，通过抑制赤泥中碱性物质的释出行为，调控碱性矿物释出过程，从而抑制赤泥及浸出液 pH 回升是对赤泥进行脱碱并实现综合利用的关键。本文结合已有研究综述了赤泥基本性质与碱性物质赋存形态，对比了碱性调控方法及脱碱机理，探讨赤泥碱性物质的调控思路。最后剖析了相关脱碱方法存在的问题，提出了未来脱碱方法的相关建议，以期赤泥脱碱技术发展及综合利用提供参考。

【关键词】：赤泥；脱碱方法；碱性调控；稳定化；综合利用

DOI:10.12417/2811-0536.26.03.006

1 引言

赤泥是氧化铝生产中产生的强碱性废物，根据生产工艺的不同可分为烧结法赤泥、拜耳法赤泥和联合法赤泥。作为提取氧化铝最主要的方法之一，拜耳法由于成本较低且技术较为成熟，在氧化铝生产过程中被广泛使用，全球范围内采用拜耳法赤泥的产量约占总赤泥约 95%^[1]。从产量上看，目前每生产 1 吨氧化铝约产生 0.8~2.5 吨赤泥，但综合利用率仅约 3%，并且我国 2020 年赤泥累计产量已超过 1 亿吨，累计储存量超 16 亿吨，并且赤泥产量在以较快的速率稳步增长^[2]。从利用率来看，目前赤泥利用程度较低，综合利用率仅 3%，赤泥的综合利用技术水平仍然有待提高。从利用方式来看，赤泥目前主要采用露天堆存的方式，堆存不仅占用大量宝贵的土地资源，而且堆存过程中赤泥中的碱性和重金属等有害物质还易通过水、大气或粉尘等介质向环境中迁移，导致土壤或地下水环境被污染。不仅如此，赤泥堆存场地的建设和维护等也需要较为高昂的费用。

由上可见，赤泥的高效处置与综合化利用已经迫在眉睫，而赤泥的脱碱及稳定化调控是实现高效处置和利用的关键^[3]。本文总结了目前赤泥主要脱碱方法及稳定化调控的研究现状，以期为实现赤泥脱碱及综合利用研究提供参考。

2 赤泥基本性质

2.1 化学成分

赤泥中的主要化学成分包括 Na_2O 、 K_2O 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 和 TiO_2 等^[4]。赤泥具体成分根据生产工艺和铝土矿原料成分不同而略有差异，比如广西地区生产的赤泥由于岩溶堆积型铝土矿较多，呈现中铝、高铁和低硅的特点，山东地区的则铁和硅含量较高^[5]。此外，赤泥中还含有少量的有毒微量元素、重

金属元素和放射性元素等，包括锌、铜、铅、镉、锰、砷、锑、钛、铀、钍等。上述元素如锌、铅、锰、钍、砷在环境中的存在形态较为稳定，主要以残渣态形式存在^[6]。铜、铬、铀主要以氧化物结合态或有机结合态等形式存在，在一定条件下易发生迁移和转化，需要进行结合相关规范上述元素的环境风险。

2.2 碱性物质存在形态

赤泥中的碱性物质可以分为自由碱和结合碱两类，其中自由碱也称为可溶性碱，指的是在附着于赤泥表面，可以通过水洗直接去除的碱，主要包括 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 、 Na_2SiO_3 、 KOH 、 K_2CO_3 等。结合碱主要以稳定矿物相形式存在于赤泥体系，存在溶解平衡反应，需要通过一定的反应才能去除，主要包括方解石、方钠石、钙霞石、水化铝酸三钙、水化石榴石、水合硅酸铝钠等^[1]。目前对赤泥中碱性物质的研究主要针对钠碱，而 Na_2O 含量是衡量赤泥中碱性强弱的重要指标，其含量一般在 2%-10% 之间，脱碱率可通过脱碱反应前后赤泥中 Na_2O 含量变化计算。就研究手段来看，对于自由碱的分析主要采用浸出试验，一般将水洗浸出的 Na^+ 含量视为自由碱含量；对于结合碱则通常采用 X 射线衍射的方法进行，通过矿物比对分析赤泥碱性矿物的存在形态。

赤泥中的碱性是液相与固相、游离碱与结合碱之间相互作用的结果，其中游离碱以矿物连生或者共生的形式存在导致其难以完全溶解。游离碱和结合碱在一定条件下可以相互转化，赤泥脱碱的关键之处在将结合碱高效转化为游离碱，并进一步从原赤泥体系中进行脱除。

3 赤泥脱碱方法

目前对于赤泥的脱碱方法已有一定研究，总体来

看主要脱碱方法可大致分为水洗法、酸浸法、酸性气体中和法、盐类置换法、生物脱碱法、联合法等^[1]。然而,上述技术存在脱碱率较低、pH易反弹、经济成本高等问题,未能从根本上解决赤泥碱性稳定化调控的难题。本文将总结上述几种方法与原理,并提出针对性的建议,为未来赤泥脱技术的发展和提供相关参考。

3.1 水洗法

水洗法即通过用水直接洗涤赤泥来对赤泥中碱性去除的一种物理脱碱方法,整体脱碱过程较为简单。其原理是将赤泥中的游离碱进行去除,通过溶解将其带入至渗滤液中,从而降低赤泥中的碱性物质浓度。此外,水洗赤泥时由于赤泥颗粒与水溶液之间存在浓度差,而浓度差随水洗时间延长或洗涤次数增加而不断减小,故其特点随时间变化脱碱率先增加而后趋于稳定。

影响水洗法赤泥脱碱效率的因素主要包括水温、水洗时间以及洗涤次数等。张国立等^[7]认为脱碱效果主要与水洗时间和洗涤次数有关,在室温状态,液固比5:1,浸泡时间1天时,洗涤次数大于5将去除赤泥中95%以上的Na⁺。除此之外,水温的升高也将在一定程度上促进赤泥脱碱,但总体影响程度较小^[8]。

3.2 酸浸法

酸浸法指的是通过施加无机酸或有机酸对赤泥脱碱的方法,其反应原理是赤泥中的碱性物质与酸发生中和反应。常用的无机酸包括硫酸、硝酸、盐酸、磷酸等,有机酸包括草酸、柠檬酸等。酸浸脱碱的主要影响因素包括浓度、酸种类、反应时间、反应温度等,同种酸脱碱时赤泥脱碱率通常会随酸浓度的增加而逐渐升高,相同浓度下酸的种类对脱碱率有一定差异,有研究认为相同物质的量浓度下使用硫酸的脱碱率通常要高于盐酸、草酸和磷酸^[2]。

酸浸法特点是能够显著降低赤泥中的碱性,反应时间较短,并且反应条件较为简单,但往往会在处理过后一段时间出现碱性反弹的问题,猜测可能是由于酸与赤泥中的碱性物质反应较复杂,可能存在可逆反应等导致。此外,由于赤泥成分复杂及酸消耗较高,酸浸法还存在着成本较高及反应量不易确定的问题。

3.3 酸性气体中和法

与酸浸法类似,酸性气体中和法也是基于中和反应与赤泥中的碱性物质反应,从而达到碱性调节的目的。酸性气体中和法使用的酸性气体主要为CO₂和SO₂等,上述酸性气体通入后溶解于液相之中,并与水反应形成酸性物质,进而释放出H⁺与赤泥中的OH⁻

反应。

酸性气体中和法的脱碱效果主要跟气体种类、通气速率、反应温度和液固比等因素有关,在理想情况下能达到93%的脱碱率^[9]。此外,酸性气体中和法通常能利用SO₂等工业废气对赤泥碱性进行处理,能同时消耗工业废气和赤泥,从而达到“以废治废”的目的。值得指出的是,受限于反应条件及污染控制要求,该法对实验设备的要求较高,因此成本较高。

3.4 盐类置换法

盐类置换法通过在赤泥体系中加入某些无机盐等物质,通过离子交换等反应溶解赤泥中的碱性成分,使得赤泥中的Na⁺从表面或矿物晶格进入到溶液中,将其转化为低溶解度的氢氧化物、碳酸盐和羟基碳酸盐等物质,以此达到脱碱的目的。常见的盐类主要有CaCl₂、MgCl₂、NH₄Cl、CaSO₄等^[10]。基于上述原理,除化学试剂外,石膏、磷石膏、海水等原料也常用来对赤泥脱碱,比如Xue等^[11]证实磷石膏添加可以使得赤泥中的可溶性碱度降低至92%以上,并且固相中可交换的Na⁺降低至112mg/kg,可交换的Ca²⁺增加至259mg/kg左右,表明磷石膏的加入使得赤泥中的游离碱和结合碱被替代,值得说明的是,上述研究认为石膏实现赤泥脱碱主要是基于沉淀作用和钙钠置换的原理。此外,Rai等^[12]通过研究证实了海水脱碱的可行性,并认为海水和赤泥添加配比是影响脱碱效果较重要的因素,最优反应条件下脱碱后赤泥浆pH值能降低至8.0左右。海水脱碱对赤泥中的游离碱去除效果较为明显,而对结合碱作用较小。

3.5 生物脱碱法

生物脱碱法指的是利用某些特定的植物或微生物能在赤泥中生长的特性,借助其产酸特性对赤泥进行脱碱处理的方法。尽管赤泥自身的高pH值、高盐碱性、较少的有机质和养分含量制约了生物在赤泥中的生长,但仍然有一部分植物和微生物能够在高碱性赤泥中进行生存。有学者发现*Chloris virgata*等不仅能在赤泥中生长,而且在生长过程中能够调节赤泥中pH值、可交换钠含量、土壤有机质,从而起到碱性调控的作用^[13]。此外,就微生物脱碱而言,首先需要筛选适宜的菌种,并筛选适合微生物生长的环境,最后提高微生物的产酸能力及对赤泥碱性调节的效率。微生物的筛选可从赤泥中原有的物种中分离,也可以从外界中获取。比如Arora等^[14]从赤泥中分离出了具有较高木聚糖酶生产能力的放线菌,而另外的研究^[15]从赤泥之外的环境中培养的塔宾曲霉、某些放线菌和巨大

芽孢杆菌等对赤泥的碱性调节有着较为明显的作用。

总而言之,生物脱碱通常是在赤泥中接种或引入某种植物或微生物,利用生物的代谢过程产生有机酸、无机酸、酸性气体如 CO₂ 及胞外聚合物等打破原有赤泥体系离子平衡,从而降低赤泥碱性。其关键在于筛选出合适的生物物种,并进一步建立适宜的生长环境并提高代谢产酸能力。但就目前而言,生物脱碱法还存在脱碱周期较长且较难进行批量化推广应用等问题。

3.6 联合脱碱法

联合脱碱法顾名思义即同时采用多种脱碱方法对赤泥进行碱性调节的脱碱方法。比如先后采用酸浸和盐类置换的方法脱碱,由于酸浸对赤泥中的碱性物质进行了初步调节,当盐加入后可在初步调节碱性赤泥的基础上进一步进行盐类置换,可在一定程度上提高脱碱效率,曾华等^[2]先后采用硫酸和含钙复盐对赤泥脱碱,结果表明脱碱后赤泥中的钠质量分数从

11.709%降低至了 0.302%。

需要指出的是,联合脱碱法需要充分利用多种脱碱方式之间的特点,明晰碱性物质在不同脱碱方法中的析出原理,并通过实验结果论证可行性以确保脱碱效果。

4 结论与展望

赤泥的碱性调控仍然是铝工业中的研究热点及难点,常规方法不仅脱碱率较低,并且存在易反弹和控碱效果不稳定的问题,难以实现对赤泥的稳定化调控。赤泥中的碱性物质按实际赋存形态可分为游离碱和结合碱,实际上赤泥中持续释放碱性并且不易脱除的是结合碱,因此对赤泥碱性脱除的关键是对结合碱进行有效调控。

本文通过选取几种典型方法对目前赤泥脱碱技术现状进行了论证,后续仍然需要对赤泥脱碱原理进行进一步明晰,改进现有脱碱技术,以实现赤泥高效低成本脱碱并推广至大规模工业化应用。

参考文献:

- [1] 陈珊,陈允建,谢鑫,等.赤泥脱碱方法及其机理研究进展[J].硅酸盐通报,2021,40(10):3414-3426.
- [2] 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(03):1-7.
- [3] 李彬,王枝平,曲凡,等.赤泥中有价金属的回收现状与展望[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2019,44(02):1-10.
- [4] 邱俊,阎正卿,杨威,等.赤泥脱碱活化及在胶凝材料中的应用[J].应用化工,2024,53(06):1421-1426.
- [5] 张雨菲,张子颖,吴玉俊,等.钙驱动的赤泥碱性稳定化调控研究进展[J].中国有色金属学报,2024,34(09):3056-3075.
- [6] 任根宽.氧化铝生产中赤泥变性和膨胀机理的研究[J].轻金属,2011,(12):8-11.
- [7] 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(04):59-62.
- [8] 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(02):57-58.
- [9] 南相莉,张廷安,吴易全,等.拜耳赤泥吸收低浓度二氧化硫的研究[J].东北大学学报(自然科学版),2010,31(07):986-989.
- [10] 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(05):553-556.
- [11] Xue S,Li M,Jiang J,et al.Phosphogypsum stabilization of bauxite residue:Conversion of its alkaline characteristics[J].Journal of Environmental Sciences,2019,77(03):1-10.
- [12] Rai S,Wasewar K L,Lataye D H,et al.Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi's methodology[J].International Journal of Environmental Science and Technology,2013,10(2):305-314.
- [13] Zhang J T,Mu C S.Effects of saline and alkaline stresses on the germination,growth,photosynthesis,ionic balance and anti-oxidant system in an alkali-tolerant leguminous forage Lathyrus quinquenervius[J].Soil Science and Plant Nutrition,2009,55(5):685-697.
- [14] Arora A,Krishna P,Malik V,et al.Alkalistable xylanase production by alkalitolerant Paenibacillus montaniterrae RMV 1 isolated from red mud[J].Journal of Basic Microbiology,2014,54(10):1023-1029.
- [15] 马亚梦,王洋洋,谭秀民,等.BB 菌对赤泥 pH 的降低机理及改良效果探究[J].有色金属(冶炼部分),2019,(06):82-86.