

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2020.02.009

赤泥还原提铁及钪的走向分析

马荣锴, 罗 星, 冯吉福, 夏 瑜, 卢美玲

(中国有色桂林矿产地质研究院有限公司, 广西 桂林 541004)

摘 要:以亚熔盐法回收铝钠之后的赤泥为主要原料, 添加碳粉和氧化钙, 对其进行还原焙烧磁选提铁, 并探讨过程中钪的走向。考察了还原温度、还原时间及氧化钙添加量对还原效果的影响。结果表明, 最佳还原条件为: 温度 1 000 ℃、还原时间 0.5 h、氧化钙添加比例 26% (氧化钙质量/赤泥质量)。最佳条件下所得铁精矿品位为 62.79%, 铁回收率为 97.99%, 流入精矿而损失的钪为 13.08%。

关键词:赤泥; 还原焙烧; 铁; 钪

中图分类号:TD982; TF815

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2020)02-0054-06

Reduction Extraction of Iron from Red Mud and the Scandium Trend Analysis

MA Rongkai, LUO Xing, FENG Jifu, XIA Yu, LU Meiling

(China Nonferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd., Guilin 541004, China)

Abstract: The red mud after the recovery of aluminum and sodium by the sub-molten salt process was used as the main raw material. Carbon powder and calcium oxide were added to make reduction roasting magnetic separation for iron, and scandium trend in the process was discussed. The effect of reduction temperature, reduction time and the dosage of calcium oxide on the reduction effect were examined. The results show that the optimal reduction conditions are the reduction temperature was 1 000 ℃, the reduction time was 0.5 h, and calcium oxide addition ratio was 26% (calcium oxide mass red mud mass). Under the optimal conditions, the grade of iron concentrate obtained was 62.79%, the recovery of iron was 97.99%, and the loss of scandium for flowing into the iron concentration was 13.08%.

Key words: red mud; reduction roasting; iron; scandium

赤泥是氧化铝生产过程中产生的废渣, 产量非常巨大, 2015 年排放量超过 6 000 万 t, 累积堆存量已超过 3.5 亿 t^[1]。赤泥中含有多种有价金属(如铁、铝、钠、钛、钪、镓等, 其中钪的经济价值最高), 是宝贵的二次资源, 潜在经济价值大。由于赤泥的组成和结构复杂, 其综合利用仍属世界性难题。发达

国家在这方面的研究起步较早, 但对赤泥的利用率依然不高, 只有 15%, 我国还远低于这一水平^[2]。

赤泥的综合利用途径主要有建材工业、有机填料、环境吸附材料、微晶玻璃、无机絮凝剂, 以及有价元素回收等^[3]。从高铁拜耳法赤泥中提铁对赤泥的资源化、减量化有较大意义, 这方面的研究已有很

收稿日期: 2019-06-28

基金项目: 广西自然科学基金重大项目(2016GXNSFEA380002); 广西自然科学基金项目(2016GXNSFBA380143)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Guangxi Province in China (Major Program) (2016GXNSFEA380002); Natural Science Foundation of Guangxi Province in China (2016GXNSFBA380143)

作者简介: 马荣锴(1988—), 男, 湖北石首人, 工程师, 硕士, 主要从事湿法冶金与分析检测研究。

通信作者: 罗 星(1987—), 男, 江西萍乡人, 高级工程师, 硕士, 主要从事有色金属选矿与冶金研究。

引用格式: 马荣锴, 罗 星, 冯吉福, 等. 赤泥还原提铁及钪的走向分析[J]. 有色金属工程, 2020, 10(2): 54—59.

MA Rongkai, LUO Xing, FENG Jifu, et al. Reduction Extraction of Iron from Red Mud and the Scandium Trend Analysis[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(2): 54—59.

多,主要集中在还原磁选提铁和直接高梯度磁选提铁方面,也有部分湿法分离提铁的研究报道^[4-8]。回收赤泥中的铁、铝是一个重要研究方向。普遍采用的工艺是首先对赤泥进行还原焙烧,然后磁选提铁,碱浸回收铝(先铁后铝);或者是还原焙烧后先碱浸提铝,再磁选回收铁(先铝后铁)^[9-11]。亚熔盐介质用于强化中低品位一水硬铝石型铝土矿和拜耳法赤泥中铝的溶出,具有反应条件温和(低温近常压)、回收率高、最终赤泥铝钠含量低等优点^[12-13]。该工艺中采用的亚熔盐法是一种高浓度碱浸方法。为了提高钪的最终回收率,希望钪在还原磁选提铁时尽可能地进入磁选尾矿中,减少钪进入铁精矿的量,但目前鲜有关于铁回收过程中铁钪分离或钪走向的研究报道,因此,本文采用亚熔盐法回收铝钠之后的赤泥为原料,研究还原焙烧磁选提铁工艺,并重点关注该过程中钪的流向。

1 实验原理

赤泥还原是为了将赤泥中的氧化铁还原为磁性铁矿物,为使氧化铁充分还原,必须提供充足的还原剂。实验所用还原剂为碳粉,在还原焙烧过程中碳粉发生布多尔反应产生CO,CO再参与氧化铁的还原反应。

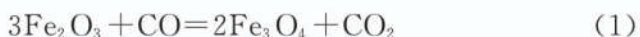
布多尔反应: $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$

$$\Delta_r G = 172460 - 175.87T$$

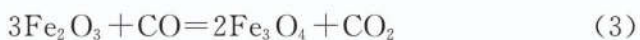
$T > 708\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应向正方向进行; $T < 708\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应向逆方向进行。

图1为CO还原氧化铁平衡图,CO还原氧化铁的过程受温度影响较大, $T < 570\text{ }^\circ\text{C}$ 时,发生的还原过程为: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$; $T > 570\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生的还原过程为: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ ^[14]。反应方程式见式(1)至式(5)。

$T < 570\text{ }^\circ\text{C}$ 时:



$T > 570\text{ }^\circ\text{C}$ 时:



因为硅和铝的存在,赤泥中的 Fe_2O_3 在还原的同时会生成铁橄榄石、铁尖晶石,它们比FeO难还原。加入CaO可以取代铁橄榄石、铁尖晶石中的FeO,游离出的FeO活性高、易还原^[3]。从反应式(6)和式(7)可以看出,加入CaO后,铁橄榄石发生

还原反应的温度大幅降低,说明反应更易发生,铁橄榄石更易被还原。

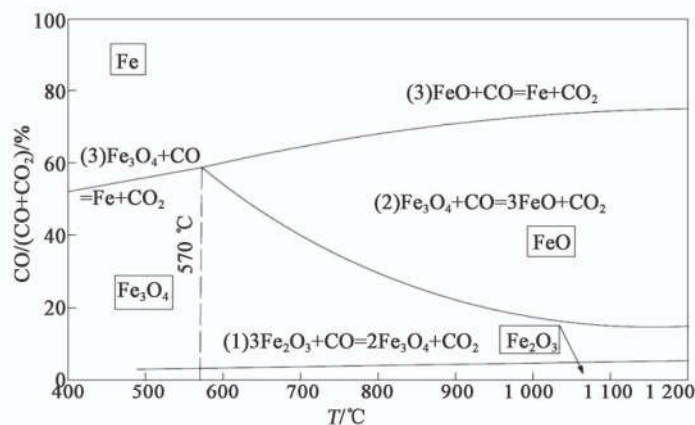
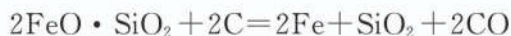


图1 CO还原氧化铁平衡图

Fig. 1 Equilibrium diagram of iron oxide reduction by CO



$$\Delta_r G = 332041 - 321.53T < 0, T > 760\text{ }^\circ\text{C} \quad (6)$$



$$\Delta_r G = 213215 + 310.23T < 0, T > 414\text{ }^\circ\text{C} \quad (7)$$

铁尖晶石的还原与铁橄榄石的情况类似,CaO的加入使铁尖晶石中的铁易还原。

2 实验原料

原料为广西平果铝的拜耳法赤泥采用亚熔盐法回收铝钠之后的脱铝脱钠赤泥,主要化学成分见表1。经亚熔盐法处理后,赤泥的X射线衍射分析图谱如图2所示,赤泥主要物相为赤铁矿(Fe_2O_3)、水钙铝榴石($Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$)、碳酸钙($CaCO_3$)和钛酸铁(Fe_9TiO_{15}),铁矿物主要为赤铁矿。

表1 脱铝脱钠赤泥主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of raw material /%

Elements	Fe	Al	Ca	Ti	Si	Na	Sc
Content	20.61	2.39	17.63	4.50	9.82	0.29	0.011

3 实验方法

还原焙烧:将亚熔盐法回收铝钠之后的赤泥与添加剂(CaO、碳粉)按一定配比充分混合均匀,置于石墨坩埚中,然后放入箱式气氛炉中进行还原焙烧,反应结束后自然降温冷却,温度冷却到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以下后取出。

磁选提铁:将还原焙烧后的物料磨碎,然后加水调浆,用磁选管磁选回收铁精矿。磁选分两段进行,

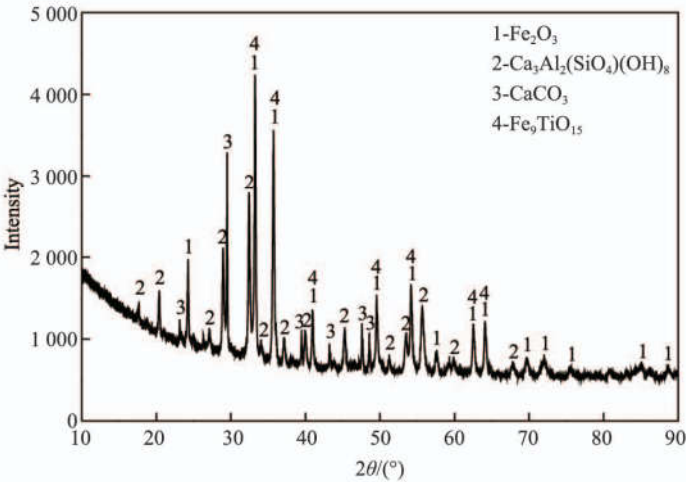


图 2 脱铝脱钠赤泥 XRD 的图谱
Fig. 2 XRD pattern of the raw material

一段粗选磁感应强度为 250 mT,将第一段磁选得到的粗精矿进行二段磁选,磁感应强度为 180 mT,最终得到磁选铁精矿和磁选尾矿。对精矿、尾矿进行称重和化验分析。

4 结果与讨论

4.1 还原温度

由于配碳质量比为 15%,钙比为 2.6(换算成质量比约为 26%)时铁的回收效果较好^[15],因此进行温度条件实验的原料为:脱铝脱钠赤泥:碳粉:氧化钙=100:15:26(质量比),焙烧时间 1 h。考察还原温度(600~1 100 ℃)对回收铁的影响,以及钪的流向。温度对还原效果的影响见表 2。

表 2 温度对还原效果的影响

Table 2 Effect of temperature on reduction

Temperature/℃	Grade of iron in concentrate/%	Iron content in tailings/%	Recovery of iron/%	Scandium content in concentrate/%	Distribution of scandium in concentrate/%
600	23.47	8.85	84.36	0.011	66.67
700	28.41	4.42	91.45	0.010	59.10
800	32.98	2.20	95.06	0.009 5	54.86
900	50.95	0.86	97.28	0.007 9	29.92
1 000	62.30	0.49	98.16	0.004 8	13.60
1 100	81.73	0.17	99.31	0.003 4	9.31

由表 2 可知,还原温度对铁精矿品位的影响显著,还原温度越高,铁精矿品位越高。温度在 600~800 ℃时,精矿品位均较低,但产率大,因此依然有较高的铁回收率,但此时的铁还原不充分,未与其它矿物充分解离,导致磁选时夹杂大量其它矿物。随着还原温度的升高,铁精矿中铁的品位逐渐增大,铁的回收率小幅增大,但铁精矿中铁的品位低,还原效果不佳。当温度达到 900 ℃时,铁精矿品位得到大幅提高,继续升高温度,精矿品位和回收率均继续升高。1 000 ℃时铁精矿产品可以达到高炉炼铁的精矿品位指标。1 100 ℃虽然还原效果更好,但铁精矿依然不能直接作为电炉炼钢的原料,因此从节能方面考虑,1 000 ℃为较佳还原温度。

随着温度的升高,铁精矿铁品位逐渐增大,但铁精矿中的钪含量逐渐降低,说明进入精矿而损失的钪逐渐减少。用铁精矿品位对精矿中的钪含量作图,如图 3 所示。对图 3 曲线进行线性拟合,得到曲线 $y=-0.0001x+0.014$, $R^2=0.969$,两者线性关系良好,说明精矿中钪的含量与铁的品位密切相关,两者近似呈负相关。

1 000 ℃时钪进入铁精矿而损失的量为 13.60%,较 900 ℃时的损失量有明显减少,继续升高温度,钪的损失量减少有限,因此 1 000 ℃为较佳还原温度。对 1 000 ℃还原得到的铁精矿进行 XRD 物相分析,如图 4 所示。从图 4 可以看出,铁精矿中的铁矿物主要为单质铁。

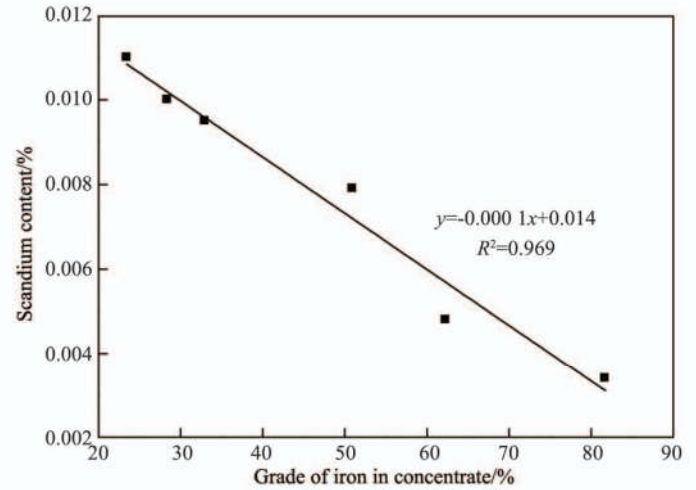


图 3 精矿中铁品位与钪含量的关系
Fig. 3 Relationship between iron grade and scandium content in concentrate

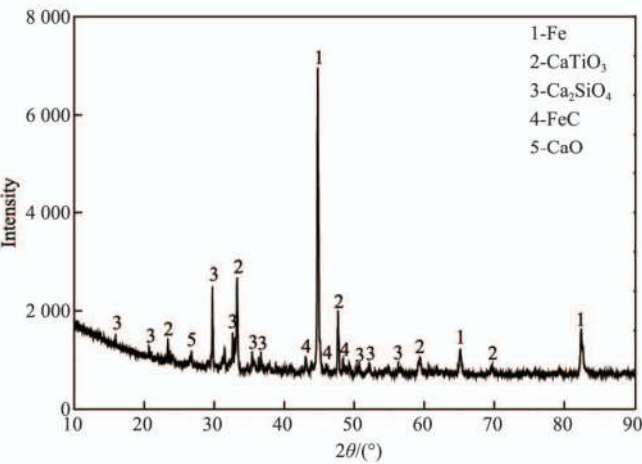


图 4 铁精矿的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of the iron concentrate

表 3 还原时间对还原效果的影响

Table 3 Effect of time on reduction

Temperature/℃	Time/h	Grade of iron in concentrate/%	Iron content in tailings/%	Recovery of iron/%	Scandium content in concentrate/%	Distribution of scandium in concentrate/%
900	0.5	38.09	0.89	97.55	0.011	47.22
	1	51.23	0.86	97.23	0.008 3	30.68
	1.5	52.25	1.03	96.66	0.008 0	27.53
	2	52.86	0.97	96.89	0.007 6	24.66
	2.5	52.98	0.56	98.20	0.007 9	29.16
1 000	0.5	62.79	0.53	97.99	0.004 6	13.08
	1	62.30	0.49	98.24	0.005 1	13.60
	1.5	64.77	0.48	98.17	0.004 8	12.49
1 100	0.25	81.73	0.17	99.31	0.003 4	9.31
	1	81.47	0.17	99.31	0.003 1	7.90

由表 3 可知,还原温度为 900、1 000、1 100 ℃ 时,铁的还原分别在 1、0.5、0.25 h 时基本达到平衡,继续延长还原时间对铁精矿的品位和回收率均无明显影响。磁选尾矿中铁的含量均较低(≤1.03%),随尾矿损失的很少,因此铁的回收率均很高,铁的还原回收关键是提高铁的品位,而延长还原焙烧时间对精矿铁品位的提高帮助不大。

由表 3 还可知,还原温度 900 ℃ 时,随着还原时间的延长,铁精矿中钪的含量有一定程度的降低,说明随着还原时间的延长,虽然铁的还原已经趋于稳定,但钪与铁的解离或深度的反应还在继续缓慢的进行,进入精矿的钪量减少。1 000、1 100 ℃ 时还原焙烧不同时间时,精矿中钪的含量变化不大,钪与铁的解离或深度反应在 0.5、0.25 h 时已趋于稳定,继续延长还原时间对铁钪分离及钪的走向影响不大。所以 1 000 ℃ 下的最佳还原时间为 0.5 h。

4.3 氧化钙用量

固定脱铝钠赤泥：碳粉(质量配比)为 100：15，

有研究^[16]指出赤泥中钪的载体矿物一定包括赤铁矿或针铁矿,认为钪有一定的亲铁性,钪与主量元素亲和性顺序为 Ti>Fe>Al>Si,但从以上实验结果可以发现,钪虽具有一定亲铁性,但不亲单质铁,因此将赤铁矿还原为铁单质,使钪进入磁选尾矿,有利于铁钪分离,而且温度对钪走向的影响表现为温度越高,铁精矿品位越高,流入精矿而损失的钪越少。

4.2 还原时间

从还原温度实验结果可知,还原温度为 900~1 100 ℃ 时的还原效果较好,因此有必要考察该温度段内还原时间对还原效果的影响。实验原料为：脱铝钠赤泥：碳粉：氧化钙=100：15：26(质量比),结果见表 3。

在焙烧时间 0.5 h、温度 1 000 ℃ 条件下,研究氧化钙用量(与赤泥的质量比)对还原焙烧结果的影响。

加钙量为 26% 时得到的焙烧产物为灰白色粉末,产物呈粉末状有利于磁选时铁与其它物质的分离。氧化钙用量为 20%、15%、10%、5%、0 时,还原产物均结为硬块或形成熔块牢牢黏在坩埚上。考虑到实际生产中熔块会黏在设备上,使生产难以进行,而且结块物料不利于钪的回收,因此确定最佳氧化钙用量比例为 26%,即原料质量配比为：脱铝钠赤泥：碳粉：氧化钙=100：15：26。

图 5 为氧化钙添加量不同时所得还原产物的 XRD 图谱。从图 5 可以看出,与其他氧化钙用量相比,氧化钙添加量为 26% 的产物主要物相有硅酸钙 Ca₂SiO₄(粉末状),没有明显的钙铝黄长石(呈玻璃状晶体)相,这可能是导致氧化钙用量为 26% 时产物为粉状,其它产物为坚硬玻璃状结块的原因。

由于氧化钙用量从 20% 降到 0,产物均结为硬

块并黏在坩埚上,在生产中难以进行,所以不考察铁的具体回收指标(包括精矿品位及回收率),只考察了精矿中铁的品位与钪的走向,结果如图6所示。以精矿中铁的品位为横坐标,精矿中钪的含量为纵坐标进行作图,并进行线性拟合,得到曲线 $y = -0.0001x + 0.013$, $R^2 = 0.9976$,二者呈很好的线性关系,再次说明精矿中钪的含量与精矿铁品位密切相关,精矿铁品位越高,钪含量越低,钪更多地走向尾矿。

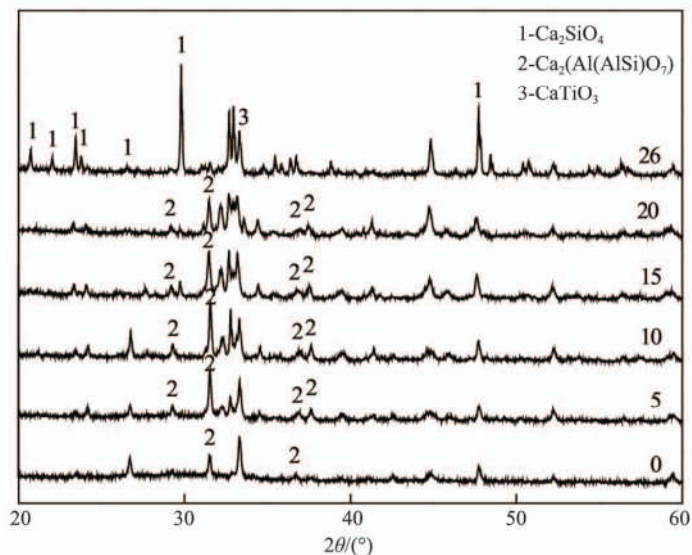


图5 不同加钙量的还原产物XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of the reduction products with different CaO dosages

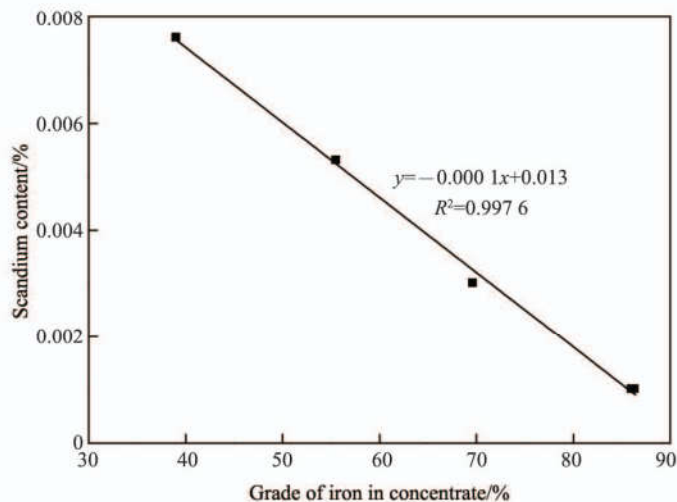


图6 精矿中铁品位与钪含量关系

Fig. 6 Relationship between iron grade and scandium content in concentrate

5 结论

1)采用还原焙烧磁选提铁得到的尾矿铁含量仅约0.5%,铁的回收率达到98%,可充分回收铁资源,并且低铁尾矿为其中钪的回收提供了有利条件,减轻了萃取提钪时铁钪分离的负担。

2)还原温度越高,铁精矿品位越高,还原达到一定时间后继续延长还原时间对还原效果无明显影响;氧化钙用量不足,产物容易产生玻璃状物相而结块,足够的加钙量可使产物成粉状。最佳还原条件为:还原温度1000℃、还原时间0.5h、氧化钙添加量26%,在此条件下可获得铁精矿品位62.79%、回收率97.99%,钪随精矿流失13.08%的良好技术指标。

3)铁精矿中的铁主要为单质铁,而钪不亲铁单质,导致精矿中铁的品位越高则钪的含量越低,两者呈现出良好的线性关系。因此精矿中铁的品位越高,流入精矿而损失的钪越少。

参考文献:

- [1]王红伟,马科友,安松琦.拜耳法赤泥中主要组分分离研究[J].材料与冶金学报,2014,13(1):24-27.
WANG Hongwei, MA Keyou, AN Songqi. Research on separation of the main components in Bayer red mud[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2014, 13(1): 24-27.
- [2]贾岩,倪文,王中杰,等.拜耳法赤泥深度还原提铁实验[J].北京科技大学学报,2011,33(9):1059-1064.
JIA Yan, NI Wen, WANG Zhongjie, et al. Deep reduction experiments of Bayer red mud for iron recovery[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(9):1059-1064.
- [3]罗星,李尽善,马荣锴,等.赤泥开发利用技术回顾与展望[J].矿产与地质,2019,33(1):174-180.
LUO Xing, LI Jinshan, MA Rongkai, et al. Exploitation of red mud-A review [J]. Mineral Resources and Geology, 2019,33(1):174-180.
- [4]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):3599-3608.
GU Hannian, GUO Tengfei, MA Shicheng, et al. Review on separation, recovery, extraction and comprehensive utilization of iron from red mud [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(9): 3599-3608.
- [5]刘万超,杨家宽,肖波.拜耳法赤泥中铁的提取及残渣制备建材[J].中国有色金属学报,2008,18(1):187-192.
LIU Wanchao, YANG Jiakuan, XIAO Bo. Recovering iron and preparing building material with residues from Bayer red mud[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1):187-192.
- [6]黄柱成,蔡凌波,张元波,等. Na_2CO_3 和 CaF_2 强化赤

- 泥铁氧化物还原研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(3):838-844.
- HUANG Zhucheng, CAI Lingbo, ZHANG Yuanbo, et al. Reduction of iron oxides of red mud reinforced by Na_2CO_3 and CaF_2 [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41 (3): 838-844.
- [7]徐淑安, 邵延海, 熊述清, 等. 疏水团聚-磁种法回收赤泥中微细粒铁矿试验[J]. 矿产综合利用, 2015(6): 62-66.
- XU Shuan, SHAO Yanhai, XIONG Shuqing, et al. Experimental study on magnetic separation of hematite and limonite fines using magnetic seeding with selective hydrophobic flocculation from red mud[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(6):62-66.
- [8]谢武明, 张 宁, 李 俊, 等. 盐酸浸出提取赤泥中铝和铁的工艺条件优化[J]. 环境工程科学, 2017, 11(10): 5677-5682.
- XIE Wuming, ZHANG Ning, LI Jun, et al. Optimization of condition for extraction of aluminum and iron from red mud by hydrochloric acid leaching [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(10): 5677-5682.
- [9]杨 文, 何汉兵. 赤泥还原烧结回收铁和氧化铝工艺研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2012, 40(4):15-18.
- YANG Wen, HE Hanbing. Reductive sintering process research on red mud for iron and alumina recovery[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2012, 40 (4): 15-18.
- [10]张志强. 还原烧结高铁含铝物料综合提取铝和铁[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- ZHANG Zhiqiang. Treatment of high iron Al-containing resources by reductive sintering to recover Al and Fe comprehensively[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [11]刘牡丹. 基于还原法的高铝铁矿石铝铁分离基础及新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- LIU Mudan. Studies on the fundamental and novel technology of Al-Fe separation of high-aluminium content iron ores based on the reduction method[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [12]游韶玮. 亚熔盐法氧化铝产品高值化利用与硅酸钠钙分解过程研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2016.
- YOU Shaowei. Research on the highly-valued utilization of alumina product and the decomposition process of sodium calcium hydrogen silicate in sub-molten salt process[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [13]陈利斌, 张亦飞, 张 懿. 亚熔盐法处理铝土矿工艺的赤泥常压脱碱[J]. 过程工程学报, 2010, 10(3): 470-474.
- CHEN Libin, ZHANG Yifei, ZHANG Yi. Dealkalization of red mud generated in alumina production by sub-molten salt process under atmospheric pressure[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(3):470-474.
- [14]薛正良. 钢铁冶金概论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- XUE Zhengliang. Introduction to iron and steel metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
- [15]丁 冲, 周卫宁, 单志强, 等. 还原焙烧赤泥—综合回收铁铝研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(5): 103-106.
- DING Chong, ZHOU Weining, SHAN Zhiqiang, et al. Recovery of iron and aluminum from red mud by reduction roasting [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(5): 103-106.
- [16]刘召波. 高铁赤泥中钪钠选择性分离提取工艺基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- LIU Shaobo. Metallurgical process for selective leaching and extraction of scandium and sodium from iron rich bauxite residue[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017.