

# Dealkalization of the Bayer Red Mud: A Comprehensive Review

Yanhong Ma<sup>1</sup>, Zhanwei Liu<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>CHALCO Zhengzhou Non-Ferrous Metals Research Institute Co., Zhengzhou Henan

<sup>2</sup>Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

Email: \*zhanwei\_liu@126.com

Received: May 16<sup>th</sup>, 2019; accepted: May 29<sup>th</sup>, 2019; published: Jun. 5<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

The high alkali of Bayer red mud makes it difficult to be used comprehensively. The majority of red mud is stored on land, but has the potential to be harmful to the surrounding environment and human health. How to dispose of red mud safely is still a worldwide difficult problem, but dealkalization of the red mud is the key process that disposes of red mud. In this review, the basic properties of Bayer red mud and the existing form and distribution features of alkali in red mud are summarized. Current status of dealkalization are illustrated in detail, the development trend of the research on dealkalization of red mud is put forward. This review provides technology support for dealkalization of Bayer red mud and a scientific reference for sustainable development of alumina industry.

## Keywords

Bayer Red Mud, Occurrence States of Alkaline, Dealkalization

---

# 拜耳法赤泥脱碱研究进展

马艳红<sup>1</sup>, 刘战伟<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>中国铝业郑州有色金属研究院有限公司, 河南 郑州

<sup>2</sup>昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明

Email: \*zhanwei\_liu@126.com

收稿日期: 2019年5月16日; 录用日期: 2019年5月29日; 发布日期: 2019年6月5日

---

## 摘 要

拜耳法赤泥的强碱性使其综合利用难度增加, 赤泥大量堆存极易引发重大环境安全问题, 如何安全处置

\*通讯作者。

文章引用: 马艳红, 刘战伟. 拜耳法赤泥脱碱研究进展[J]. 冶金工程, 2019, 6(2): 72-79.

DOI: 10.12677/meng.2019.62011

赤泥迄今仍是世界性难题, 而赤泥脱碱是赤泥处置的关键。本文综述了拜耳法赤泥的基本性质及碱在赤泥中的存在形式和分布特征, 阐述了国内外拜耳法赤泥脱碱研究进展, 提出了赤泥脱碱研究的发展方向。这将为拜耳法赤泥脱碱提供技术支持, 为保障氧化铝工业的持续健康发展提供科学参考。

## 关键词

拜耳法赤泥, 碱赋存形态, 脱碱

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

赤泥是氧化铝生产中产生的强碱性废渣, 环境风险高、资源化利用难。近几年, 中国氧化铝工业的主体流程升级为节能、短流程的拜耳法, 每生产 1 吨氧化铝约排放赤泥 1~1.5 吨。世界赤泥年排放量约 1.2 亿吨, 中国赤泥年排放量达 5000 万吨以上, 目前中国赤泥堆存量已达到 4 亿吨以上[1]。赤泥碱含量高, pH 值为 11.0~12.0, 使周围水体 pH 升高, 造成严重水污染, 并且对金属材料和生物有腐蚀作用[2]。赤泥含碱量高, 使其利用成为世界性难题。脱除赤泥中的碱, 减少其对环境的污染, 使其实现综合利用, 是氧化铝工业健康持续发展的关键。

## 2. 拜耳法赤泥的基本性质

### 2.1. 赤泥的化学组成

拜耳法赤泥的化学组成主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{TiO}_2$ , 含量大小取决于生产工艺参数和铝土矿品位[3]。 $\text{Na}_2\text{O}$  含量是衡量赤泥碱性强弱的重要指标, 其含量一般在 2%~10%之间。拜耳法赤泥的化学组成如表 1 所示[4]。

**Table 1.** Chemical composition of Bayer red mud (wt%) [4]

**表 1.** 拜耳法赤泥的化学组成(wt%) [4]

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$
5~20	3~50	10~60	2~10	2~12	4~25

### 2.2. 赤泥的矿物组成

拜耳法赤泥主要的矿物组成为含水铝硅酸钠、钙霞石、水化石榴石、赤铁矿、钙钛矿等。图 1 为郑州某氧化铝厂拜耳法赤泥的 X 射线衍射图谱。

### 2.3. 赤泥的形貌与粒度分布

云南某氧化铝厂拜耳法赤泥的形貌如图 2 所示, 粒度分布见表 2。

从图 2 可以看出, 拜耳法赤泥颗粒松散, 其分布、大小不均匀。从表 2 可以看出, 拜耳法赤泥比较细, 粒径小于  $75 \mu\text{m}$  的占一半以上。

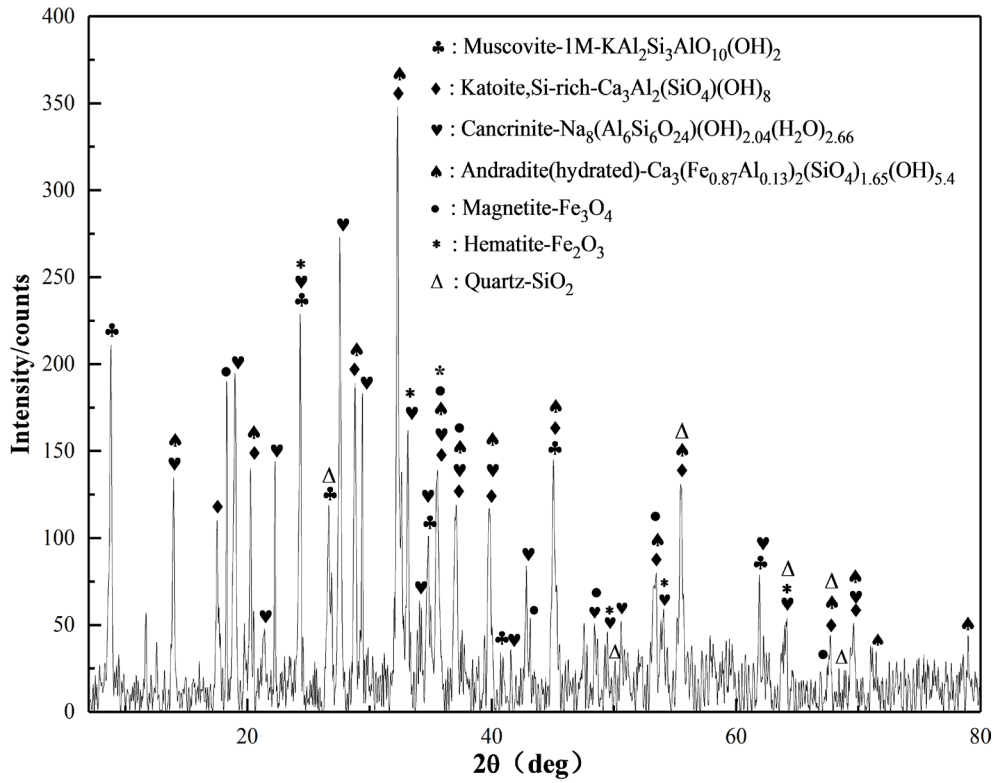


Figure 1. XRD of red mud from Zhengzhou alumina refinery

图 1. 郑州某氧化铝厂拜耳法赤泥的 XRD 图谱

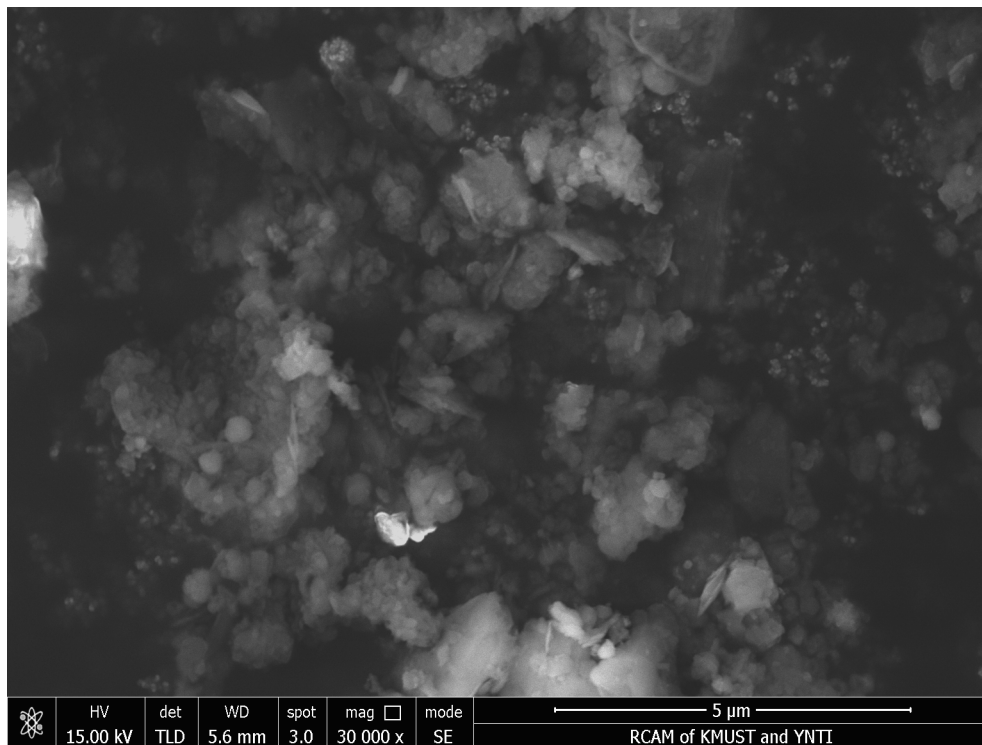


Figure 2. SEM of Bayer red mud

图 2. 拜耳法赤泥 SEM 图

**Table 2.** Particle size distribution of Bayer red mud  
**表 2.** 拜耳法赤泥粒度分布

粒度组成/ $\mu\text{m}$	<75	75~150	150~300	300~1200	>1200
百分比/%	53.56	19.57	18.75	5.00	3.12

### 3. 拜耳法赤泥中碱的存在形式及分布特征

#### 3.1. 赤泥中碱的存在形式

拜耳法赤泥中的碱主要以两种形式存在。一种为以 NaOH、铝酸钠、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等形式存在的可溶性碱，另一种为以含水铝硅酸钠形式存在的非可溶性碱[5]。

##### 1) 可溶性碱

在拜耳法生产氧化铝过程中，NaOH 与铝土矿反应生成铝酸钠、硅酸钠等可溶性物质，未参与反应的 NaOH 及铝酸钠等随赤泥外排，赤泥堆存时间越长，其  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量越高。

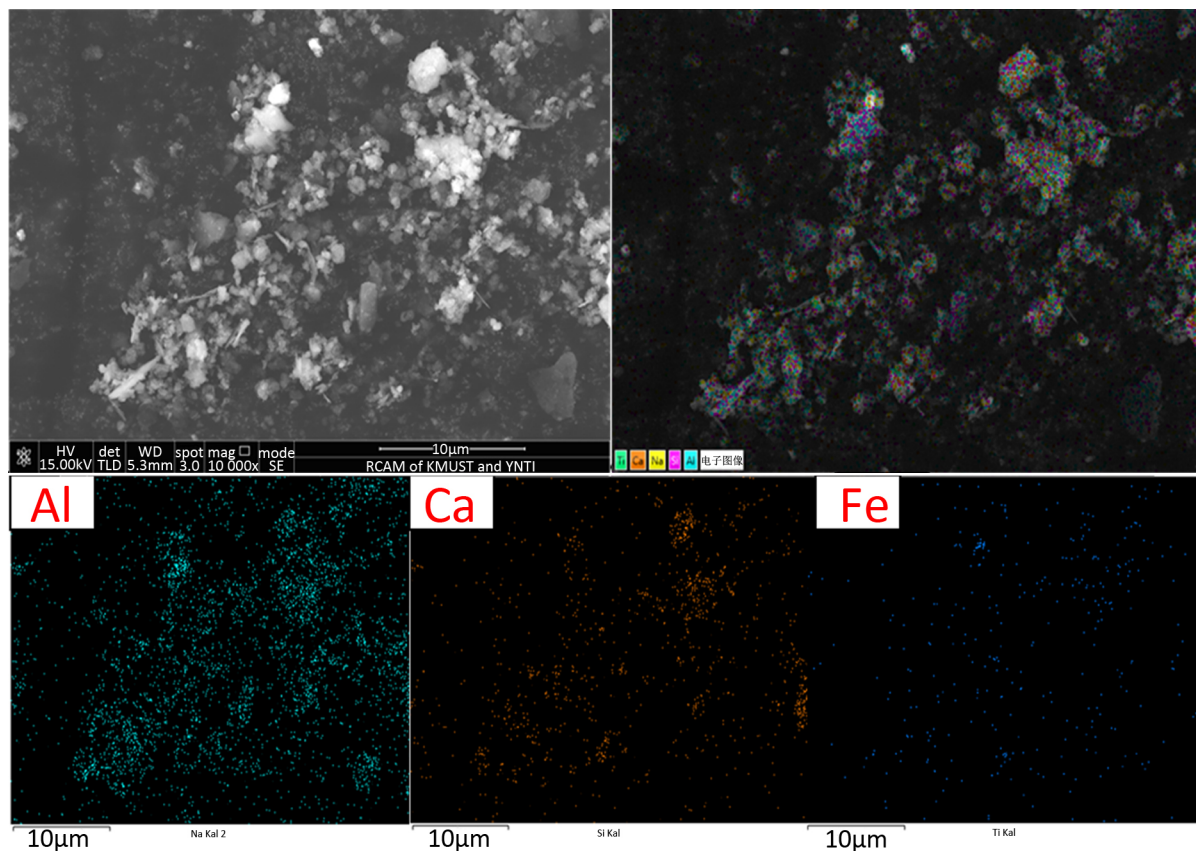
##### 2) 非可溶性碱

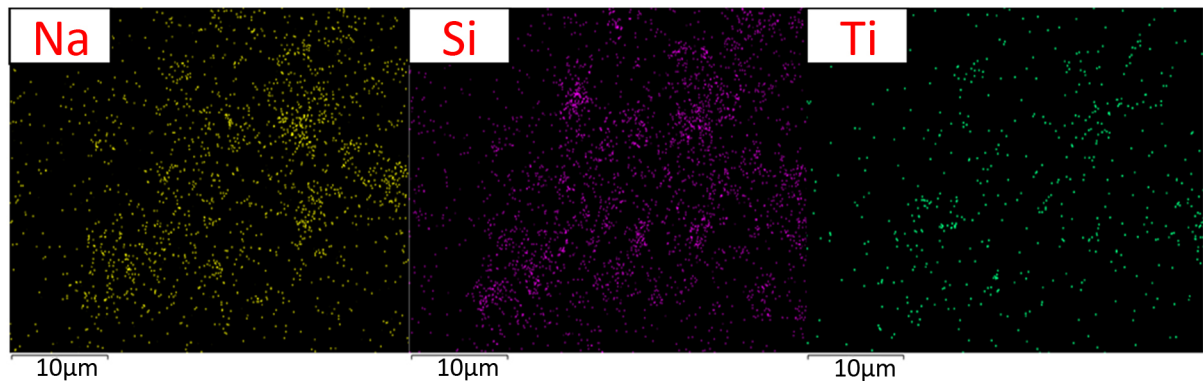
在拜耳法生产氧化铝过程中，NaOH 与铝土矿反应生成的铝酸钠和硅酸钠会在一定条件下反应生成水合铝硅酸钠，见方程式(1)。水合铝硅酸钠以沉淀的形式进入赤泥。



#### 3.2. 赤泥中碱的分布特征

中国铝业河南分公司拜耳法赤泥 SEM-EDS 分析结果如图 3 所示。





**Figure 3.** The SEM-EDS analysis of red mud sample  
**图 3.** 拜耳法赤泥的 SEM-EDS 分析结果

从图 3 中可以看出, 赤泥中 Al、Si、Ca、Na、Fe、Ti 的分布比较分散。一般 Na 不与 Ca 出现在同种物相中; Na 的分布与 Si 的分布有紧密关系。

## 4. 拜耳法赤泥脱碱研究进展

### 4.1. 水洗脱碱法

张国立等[6]对赤泥水洗脱碱进行了研究, 结果表明: 浸泡时间和洗涤次数对脱碱效果影响较大; 在室温、液固比为 5:1 的条件下, 赤泥浸泡 1 天, 洗涤 5 次以上, 赤泥中 95% 以上的  $\text{Na}^+$  可以被除去。

张乐观等[7]分别采用 20℃、55℃、75℃、95℃ 不同温度的水对强碱性赤泥进行洗涤, 实验结果表明: 利用不同温度的水洗涤赤泥, 回收碱的效率相近; 经过 6 次洗涤后, 回收 NaOH 的质量最高为 8.18 mg/g 赤泥。

Zhu 等[8]在 700℃ 下对赤泥进行活化焙烧 30 min, 然后再在 90℃ 下水洗 60 min, 赤泥的脱碱率达到 82%。

### 4.2. 酸中和法

由于酸能与赤泥中的可溶性碱和非可溶性碱发生一系列中和反应, 所以酸中和法不仅可以将赤泥中可溶性碱的含量大幅度地降低, 并且还能将非可溶性碱的含量有效地降低, 脱碱效果明显[9]。Khaitan 等[10]利用盐酸中和碱, 可使赤泥的 pH 值从 12.5 降到 4.6~8.0。

钟晨等[11]采用有机酸柠檬酸对拜耳法赤泥进行脱碱, 实验结果表明: 柠檬酸不仅能与赤泥中的可溶性碱反应, 还能使赤泥中的水合铝硅酸钠发生酸解反应; 用浓度 5% 的柠檬酸浸出赤泥中的碱, 可使赤泥中的  $\text{Na}^+$  几乎完全进入浸出液中。

李望等[12]提出了利用草酸脱除赤泥中的碱, 结果表明: 草酸能显著破坏赤泥中钙霞石的结构, 选择性地脱除赤泥中的钠, 将脱碱渣中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量降到 0.5% 以下; 在温度 80℃、反应时间 40 min、液固比 4 mL/g 和草酸用量为 15% 的条件下, 赤泥脱碱率高于 95%。

酸中和法脱除赤泥中碱的同时, 还会使赤泥中一些金属元素进入浸出液而流失, 从而影响赤泥后续的资源化利用。

### 4.3. 湿法碳化脱碱

王志等[13]研究了利用  $\text{CO}_2$  对拜耳法赤泥进行湿法碳化脱碱, 并对其机理进行了分析, 结果表明: 在湿法碳化脱碱过程中, 一方面  $\text{CO}_2$  与赤泥中的碱发生反应, 破坏了原来的碱溶解平衡, 形成了液固界



面的碱浓度差, 不断地使赤泥中的碱溶解, 另一方面  $\text{CO}_2$  与处于无定形态、亚稳态的非可溶性碱发生反应, 生成可溶性盐进入溶液中, 从而完成脱碱反应; 在  $\text{CO}_2$  压力为 4 MPa、反应温度  $50^\circ\text{C}$ 、反应时间 2 h 和液固比为 7 的条件下, 赤泥的脱碱率高于 50%。

Power 等[14]将  $\text{CO}_2$  通入赤泥浆液中进行湿法碳化脱碱, 可以将赤泥的 pH 值降低到 9.0。Jones 等[15]利用  $\text{CO}_2$  对赤泥进行湿法碳化 5 min, 可将赤泥液相的总碱性下降 85%, 其中  $\text{OH}^-$  几乎完全反应, 而  $\text{CO}_3^{2-}$  含量降低 88%,  $\text{HCO}_3^-$  浓度上升到 728 mg/L。

#### 4.4. 盐类脱碱法

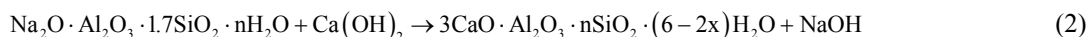
张振等[16]采用  $\text{MgCl}_2$  溶液处理赤泥, 在加热、搅拌的条件下, 使赤泥中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量降低至 0.13%。常温常压下用  $\text{MgCl}_2$  溶液或人工海水对赤泥进行处理, 也可以使赤泥中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量低于 0.8%。

Barrow [17]利用石膏处理赤泥, 发现石膏中的  $\text{Ca}^{2+}$  首先与赤泥中碳酸盐发生反应生成沉淀, 然后再与水合铝硅酸钠发生钙钠置换反应。

王云山等[18]采用氯化铵处理赤泥中的碱, 能将赤泥中的钠脱除到 1%以下。

#### 4.5. 氧化钙脱碱法

氧化钙脱碱法是利用  $\text{CaO}$  与赤泥中的水合铝硅酸钠反应生成水化石榴石而达到脱碱的目的, 见方程式(2)。



孙道兴[19]利用添加石灰对赤泥进行脱碱, 研究表明: 赤泥粒度  $< 180 \mu\text{m}$  时,  $\text{CaO}$  用量为 5%~8%, 石灰乳(质量分数 20%)与赤泥的质量比为(3~5):1, 在  $80^\circ\text{C}$ ~ $90^\circ\text{C}$  下脱碱 2 h, 脱碱后赤泥中总碱含量小于 1.0%。

潘海娥等[20]利用石灰回收钠硅渣中氧化钠, 实验结果表明: 温度  $95^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$  分子比为 5, 液固比为 4 时, 钠硅渣脱的脱碱率可达到 95.2%。

Zhang 等[21]采用氧化钙加压脱碱法处理拜耳法赤泥, 可使脱碱后赤泥中的  $\text{Na}_2\text{O}$  含量降低到 0.5%。氧化钙加压脱碱法能高效综合回收  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 是一种具有应用前景的方法。

#### 4.6. 工业“三废”中和法

废气、废水、废渣“三废”多为酸性物质, 可以用来处理碱性赤泥, 达到综合利用的目的。工业“三废”中和法不仅减少了废气、废水、废渣对环境的污染, 而且解决了赤泥综合利用的关键问题碱含量高。

Fois 等[22]将赤泥放置于鼓泡式反应器中, 加入一定量的水, 形成赤泥悬浮态, 不仅能高效吸收  $\text{SO}_2$  废气, 而且还能将赤泥中的碱脱除。

#### 4.7. 钙化 - 碳化法脱碱

近年来, 东北大学张延安等人突破了现有拜耳法赤泥平衡结构的局限, 改变传统的赤泥结构, 提出了钙化 - 碳化法处理拜耳法赤泥的新方法, 工艺流程图如图 4 所示[23]。通过钙化 - 碳化法将以水合铝硅酸钠为主要成分的赤泥转化为以硅酸钙和碳酸钙为主的新型结构赤泥, 理论上新型结构赤泥不含碱和铝。

#### 4.8. 改变拜耳法工艺脱碱

陈文汨等[24]通过拜耳法预脱硅工艺的改变降低赤泥中的碱, 实验结果表明: 预脱硅温度  $160^\circ\text{C}$ , 脱硅时间 120 min, 沉铝液的碱含量为 15%, 苛性比值 30.8 及配矿 C/S 为 1.3; 溶出温度  $260^\circ\text{C}$ , 溶出时间 60 min 时, 赤泥 N/S 由常规溶出的 0.42 降低到 0.23, 赤泥中的碱大幅度地降低。

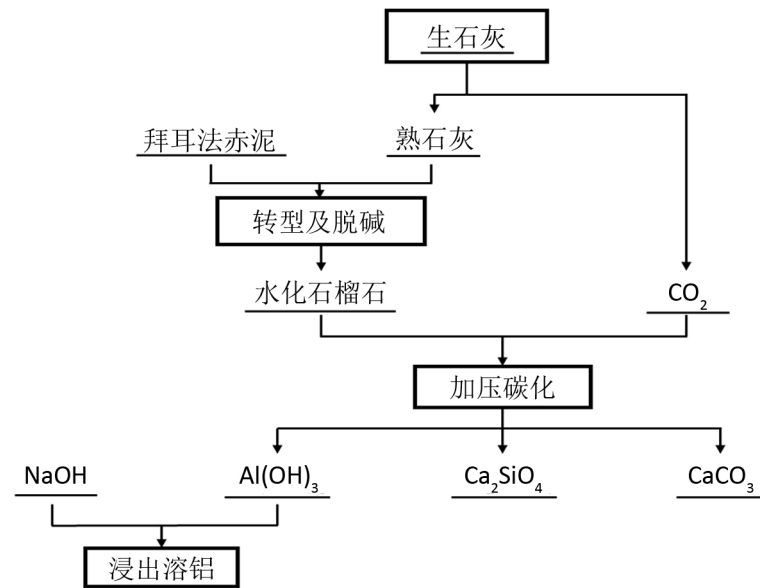


Figure 4. Experimental procedure of calcification-carbonation method for processing red mud [23]

图 4. 钙化 - 碳化法处理拜耳法赤泥的工艺流程图[23]

## 5. 结论

赤泥中碱的赋存形态为可溶性碱和非可溶性碱, 拜耳法赤泥脱碱的关键是有效转化赤泥中的可溶性碱和非可溶性碱。

拜耳法赤泥的脱碱方法可以分为水洗法、酸中和法、湿法碳化法、盐类法、钙离子置换法和钙化 - 碳化法等。每种方法都有自己的优缺点, 水洗法操作简单, 但是只能洗去可溶性碱, 无法脱除非可溶性碱; 酸中和法脱碱效果明显, 但是由于硅胶的形成使得过滤困难, 同时浸出液中杂质含量高造成二次污染; 湿法碳化法可将赤泥中的碱有效地脱除, 但对设备要求比较高; 钙离子置换法脱碱效果显著, 但由于大量石灰的加入使得渣量较大, 影响后续处理。因此, 开发经济有效的赤泥脱碱新技术, 是解决目前赤泥综合利用难的关键。

## 6. 展望

赤泥大量堆存具有极大的环境安全隐患, 赤泥的安全处置是世界性难题, 而赤泥有效脱碱是其安全处置的关键。基于赤泥中碱性物质的赋存形态, 探讨其脱碱机理, 开发经济可行的脱碱技术, 将有助于赤泥规模化处置的实现。建议赤泥脱碱研究从以下几个方面考虑:

- 1) 基于拜耳法赤泥中碱的赋存形态及溶解特性, 探讨回收赤泥中碱的机制, 开发一种经济循环的赤泥中碱的回收方法。
- 2) 基于拜耳法赤泥中碱的转化机制, 通过赤泥的结构转型改变以水合铝硅酸钠为主要成分的传统赤泥的结构, 开发一种无碱赤泥排放的生产氧化铝的新方法。
- 3) 基于拜耳法赤泥中碱的赋存形态及转化机制, 通过改变预脱硅、溶出及分离沉降等拜耳法工艺有效地降低赤泥中的碱含量, 开发一种新型的拜耳法工艺。

## 参考文献

- [1] 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.

- [2] Xue, S.G., Zhu, F., Kong, X.F., *et al.* (2016) A Review of the Characterization and Revegetation of Bauxite Residues (Red Mud). *Environmental Science and Pollution Research*, **23**, 1120-1132. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4558-8>
- [3] Gräfe, M., Power, G. and Klauber, C. (2011) Bauxite Residue Issues: III. Alkalinity and Associated Chemistry. *Hydrometallurgy*, **108**, 60-79. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.004>
- [4] Palmer, S.J., Reddy, B.J. and Frost, R.L. (2009) Characterisation of Red mud by UV-vis-NIR Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **71**, 1814-1818. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.06.038>
- [5] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Zhu, X., Li, W. and Guan, X. (2015) An Active Dealkalization of Red Mud with Roasting and Water Leaching. *Journal of Hazardous Materials*, **286**, 85-91. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.048>
- [9] Sushil, S. and Batra, V.S. (2012) Modification of Red Mud by Acid Treatment and Its Application for CO<sub>2</sub> Removal. *Journal of Hazardous Materials*, **203-204**, 264-273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.007>
- [10] Khaitan, S., Dzombak, D.A. and Lowry, G.V. (2009) Chemistry of the Acid Neutralization Capacity of Bauxite Residue. *Environmental Engineering Science*, **26**, 873-881. <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0228>
- [11] 钟晨, 夏举佩. 拜耳法赤泥中 Na<sup>+</sup>的浸出实验研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(10): 2012-2015.
- [12] 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.
- [13] 王志, 韩敏芳, 张以河, 等. 拜耳法赤泥的湿法碳化脱碱工艺研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(9): 1851-1855.
- [14] Power, G., Gräfe, M. and Klauber, C. (2011) Bauxite Residue Issues: I. Current Management, Disposal and Storage Practices. *Hydrometallurgy*, **108**, 33-45. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.006>
- [15] Jones, G., Joshi, G., Clark, M. and McConchie, D. (2006) Carbon Capture and Aluminium Industry: Preliminary Studies. *Environmental Chemistry*, **3**, 297-303. <https://doi.org/10.1071/EN06018>
- [16] 张振. 利用氯化镁降低赤泥中碱含量的研究[J]. 化学工程师, 2007, 144(9): 60-62.
- [17] Barrow, N.J. (1982) Possibility of Using Caustic Residue from Bauxite for Improving the Chemical and Physical Properties of Sandy Soils. *Australian Journal of Agriculture Research*, **33**, 275-285. <https://doi.org/10.1071/AR9820275>
- [18] 王云山, 杨刚, 张金平. 氧化铝工业产出赤泥脱钠新工艺[J]. 有色金属, 2010, 62(3): 61-64.
- [19] 孙道兴. 赤泥脱碱处理和有价金属钛钽提取的研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(10): 49-52.
- [20] 潘海娥, 李太昌, 冯国政. CaO 水化法从钠硅渣中回收氧化钠的研究[J]. 矿产保护与利用, 2001, 6(3): 40-43.
- [21] Zhang, R., Zheng, S., Ma, S. and Zhang, Y. (2011) Recovery of Alumina and Alkali in Bayer Red Mud by the Formation of Andradite-Grossular Hydrogarnet in Hydrothermal Process. *Journal of Hazardous Materials*, **189**, 827-835. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.004>
- [22] Fois, E., Antonio, L.A. and Mura, G. (2007) Sulfur Dioxide Absorption in a Bubbling Reactor with Suspensions of Bayer Red Mud. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**, 6770-6776. <https://doi.org/10.1021/ie0616904>
- [23] Zhu, X.F., Zhang, T.A., Wang, Y.X., *et al.* (2016) Recovery of Alkali and Alumina from Bayer Red Mud by the Calcification-Carbonation Method. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, **23**, 257-268. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1234-z>
- [24] 陈文汨, 彭秋燕, 黄伟光, 等. 改变拜耳法预脱硅工艺降低赤泥化学结合碱的研究[J]. 轻金属, 2010(6): 7-10, 17.



**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2373-1478，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[meng@hanspub.org](mailto:meng@hanspub.org)