

万晓霞, 伍泽广, 梅华贤, 等. 拜耳法赤泥梯级分离铁铝钛制备磷酸铁的工艺研究[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(10): 77–83. Wan Xiaoxia, Wu Zeguang, Mei Huaxian, et al. Process study on the preparation of iron phosphate from red mud gradient separation of iron, aluminum and titanium by Bayer method[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(10): 77–83.

拜耳法赤泥梯级分离铁铝钛制备磷酸铁的工艺研究

万晓霞¹, 伍泽广^{1,2*}, 梅华贤³, 沈凡熙¹

(1. 湖南科技大学资源环境与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201;

2. 湖南科技大学煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201;

3. 湖南科技大学化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要: 该文结合湿法酸浸赤泥与均相沉淀法制备磷酸铁, 提出了赤泥中的铁(Fe)、铝(Al)、钛(Ti)梯级分离工艺。首先对赤泥进行碱焙烧–水淬, 以焙烧温度 900 °C、焙烧时间 90 min、纯碱/赤泥投料比为 0.5:1 进行碱焙烧后, 水淬焙烧产物 Al 的水淬浸出率达 69.91%。其次进行水淬渣的酸浸, 得到富含 Fe、Al、Ti 的酸浸液, 在浸出时间 1.5 h、浸出温度 120 °C、硫酸浓度 6.0 mol/L、固液比为 1:6 的最佳工艺条件下, Fe、Al、Ti 浸出率分别达到 90.43%、69.48%、95.63%; 再次将酸浸液高温氧化水解回收 Ti, Ti 的回收率达 76.79%, Fe 组分损失率仅 4.9%。而后用氟化钠分离酸浸液中的 Al 元素制备冰晶石, 在 F/Al 摩尔比为 1:6、初始 pH 为 1.0、反应温度 25 °C、搅拌反应 1 h 的条件下, Al 的回收率达 98.45%, 制得纯度较高的冰晶石(Na_3AlF_6)。最后用均相沉淀法制备磷酸铁, 在投料 Fe/P 摩尔比为 1:1.1、双氧水过量 1.2 倍、反应 pH 为 1.8、反应温度 90 °C、反应时间 4 h 的最佳工艺条件下制备的磷酸铁晶形良好, 符合标准质量要求。该工艺流程简单, 通过梯级分离实现了铁、铝、钛元素的回收利用, 为拜耳法赤泥资源化利用提供了新思路。

关键词: 拜耳法赤泥; 梯级分离; 均相沉淀; 酸浸; 磷酸铁

中图分类号: X758 文献标志码: A doi: 10.19672/j.cnki.1003-6504.1193.24.338 文章编号: 1003-6504(2024)10-0077-07

Process Study on the Preparation of Iron Phosphate from Red Mud Gradient Separation of Iron, Aluminum and Titanium by Bayer Method

WAN Xiaoxia¹, WU Zeguang^{1,2*}, MEI Huaxian³, SHEN Fanxi¹

(1. School of Resource Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory of Clean Coal Resources Utilization and Mine Environmental Protection,

Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: This study comprehensively investigates the synthesis of iron phosphate from Bayer red mud utilizing a sequential process encompassing wet acid leaching and homogeneous precipitation, accompanied by a graded extraction strategy for iron (Fe), aluminum (Al), and titanium (Ti). Initially, the red mud undergoes alkali roasting at 900 °C for 90 minutes with a soda ash/red mud ratio of 0.5:1, followed by water quenching, achieving a leaching rate of 69.91% for the water-quenched product. Subsequently, an acid leaching step is performed on the water-quenched slag to enrich an aqueous solution with Fe, Al, and Ti. Under the optimal process conditions of leaching time of 1.5 h, leaching temperature of 120 °C, sulfuric acid concentration of 6.0 mol/L, and solid-liquid ratio of 1:6, leaching efficiencies of 90.43% (Fe), 69.48% (Al), and 95.63% (Ti) are achieved. Further, Ti is selectively isolated via oxidation and hydrolysis at high temperatures, yielding a Ti recovery of 76.79% with minimal Fe loss 4.9%. Subsequently, sodium fluoride is employed to separate Al from the acid leachate in order to produce high-purity cryolite (Na_3AlF_6), achieving an Al recovery rate of 98.45% under the conditions of F/Al molar ratio of 1:6, initial pH of 1.0, temperature of 25 °C, and stirring for 1 hour. Finally, iron phosphate is synthesized via homogeneous precipitation under the optimal conditions as Fe/P molar ratio of 1:1.1, H_2O_2 excess of 1.2 times, pH of 1.8, temperature of 90 °C, and reaction time of 4 hours. These conditions yield a product of good crystallinity that meets quality standards. This streamlined process effectively recovers Fe, Al, and Ti through gradient separation, offering a novel approach to the resourceful utilization of Bayer red mud.

Key words: Bayerian red mud; stage separation; homogeneous precipitation; acid leaching; iron phosphate

赤泥是拜耳法生产氧化铝产生的大宗有害强碱性固体废物^[1]。生产1 t氧化铝会产生约0.8~1.5 t的赤泥,现国内赤泥年产量约为1亿t,大部分以筑坝堆存的方式处理^[2]。赤泥中Fe、Al、Ca、Na、Ti等金属元素含量丰富,是潜在的二次回收利用的资源,其绿色利用已经形成了5个重点方向即元素提取、建筑材料、路基材料、胶凝材料、粉体材料^[3-5]。在元素提取方面,提取有价元素主要分为Fe、Al、Si、Ti以及稀土元素^[6]等。由于拜耳法工艺使Fe元素在赤泥中富集,在回收Fe元素方面按照工艺的不同分为还原焙烧-磁选法以及湿法酸浸^[7]。范艳青等^[8]探究了还原焙烧-磁选与熔炼生铁2种方法对Fe的回收,因还原焙烧后金属铁的结晶粒度极低且嵌入在铁尖晶石的杂质中,难以通过磨矿实现解离,故还原焙烧过程赤泥中金属化率高但磁选分离效果不好。以熔炼生铁的最佳条件进行处理,该法Fe回收率达99.4%以上,渣铁能够有效分离。谢武明等^[9]探讨了赤泥在盐酸浸出条件下,酸浸温度、盐酸浓度、时间等条件对Fe、Al浸出率的影响。酸浸后Fe、Al以离子形式存于溶液中,最佳酸浸条件下铁铝总浸出率96.0%,但后续铁铝的利用未提及。宁凌峰等^[10]研究了硫酸酸浸赤泥并初步分离Fe、Sc,实验结果表明温度、硫酸浓度越高,Fe的浸出效果越好。同时,酸浸Fe的动力学研究结果表明,赤泥酸浸Fe的过程符合未反应收缩核模型,受化学反应控制。王琪等^[11]探究了硫酸浸出赤泥中的Fe、Al、Ti,探讨了不同浸出条件对3种金属浸出率的影响,并基于扩散控制的未反应收缩核模型,模拟分析得到这3种金属的浸出动力学方程。实验过程中3种金属的浸出率较低且并未考虑后续回收利用问题。磁选工艺较为成熟,已有部分研究投入工业生产,而湿法经酸浸得到的溶液成分复杂,难以进行Fe与其他金属元素的分离。

磷酸铁(FePO_4)是磷酸铁锂正极材料的关键前驱体,随着新能源行业的蓬勃发展, FePO_4 的需求也与日俱增^[12]。均相沉淀法制备 FePO_4 工艺步骤简单、制备成本低廉,相较水热合成法要求压力设备,均相沉淀法在常温常压条件下即可制得 FePO_4 ^[13]。袁明哲等^[14]以磷铁渣为原料制备 FePO_4 ,整体工艺分为两部分,首先添加盐酸进行磷铁渣的高温活化浸出,而后调控浸出液的铁磷比,采用沉淀法制备 FePO_4 ,并探究了沉淀法的最佳反应条件为:水浴温度70℃、反应时间为2 h、调节反应pH为1.2、铁磷比为1:1,制得 FePO_4 形貌良好,结晶度高,符合行业标准。

本文提出了利用拜耳法赤泥作为铁源制备磷酸铁的工艺技术方案,将原样赤泥与纯碱混合经碱焙

烧-水淬得到预处理赤泥,再经硫酸酸浸得到含Fe、Al、Ti的浸出液。对浸出液首先进行高温氧化水解反应以沉Ti,而后向酸浸液加入氟化钠沉Al,最后利用均相沉淀法制备 FePO_4 。该法拓宽了赤泥回收利用的渠道,实现了赤泥的高值化利用,同时也有利于解决赤泥堆存问题。

1 材料与方法

1.1 实验原料与分析方法

拜耳法赤泥取自广西某氧化铝生产企业,研磨至40目后烘干备用。碳酸钠(Na_2CO_3)、浓硫酸(H_2SO_4)、氟化钠(NaF)、氢氧化钠(NaOH)、磷酸(H_3PO_4)、过氧化氢(H_2O_2)试剂皆为分析纯,实验用水为去离子水。实验采用德国布鲁克公司D8 Advance型X-粉末衍射仪(XRD)对原料进行物相分析。采用美国PE公司Avio-500型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析样品元素的含量。采用日本电子株式会社JSM-6380LV型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌。

使用二安替吡啶甲烷光度法测定Ti元素含量,使用ICP仪器测定Al元素含量,使用容量分析-重铬酸钾滴定法测定酸浸液以及 FePO_4 中Fe元素含量,使用喹钼柠酮重量法测定磷酸铁中P元素含量。根据式(1)计算水淬液、酸浸液中Fe、Al、Ti元素的浸出率。

$$\text{Fe、Al、Ti元素浸出率}(\%) = \frac{A \times B \times V \times 10^{-6}}{m \times w} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A 为试样中的离子质量浓度,mg/L; B 为试样溶液的稀释倍数; V 为试样体积,mL。 m 为加入赤泥的质量,g; w 为赤泥中Fe、Al、Ti元素的质量分数。

对广西某企业的拜耳法赤泥进行ICP检测分析主要元素占比,Fe含量为19.75%,Al含量为6.69%,Ti含量为2.88%,此外还含有Ca、Na、Si元素,占比分别为9.84%、4.42%、4.32%。

1.2 实验步骤与工艺流程

本实验工艺流程如图1所示,主要实验步骤分为5步。

(1)碱焙烧-水淬。将赤泥与纯碱(Na_2CO_3)按一定质量比充分混匀成型后置于马弗炉内,设置一定焙烧温度,焙烧结束后取出样品,磨碎过40目筛。按一定固液比将焙烧后的样品与去离子水混合并置于恒温加热磁力搅拌器中进行加热水淬反应,一段时间后固液分离,得到预处理赤泥和富铝碱液,向其中通入 CO_2 可制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。将滤饼磨碎并过筛,备用。

(2)酸浸。按一定固液比将上述产物与一定硫酸充分混合并置于恒温加热磁力搅拌器中,在一定温度下反应一定时间后固液分离,得到酸浸液和滤饼。

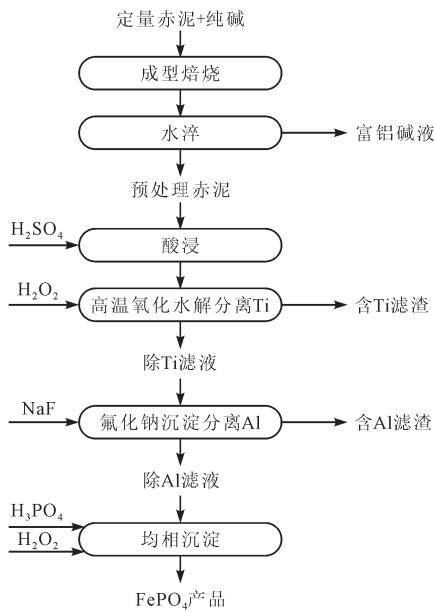


图1 拜耳法赤泥Fe、Al、Ti梯级分离制备磷酸铁的工艺流程
Fig.1 Process flow for the preparation of iron phosphate from red mud Fe, Al, Ti gradient separation by Bayer method

(3)高温氧化水解提Ti。调控酸浸液初始pH,加入一定双氧水进行高温氧化水解反应,反应一段时间后产生沉淀,继续调节pH进行反应。固液分离,得到含Ti滤渣和除Ti滤液。

(4)氟化钠沉淀提Al。按一定Al与F的摩尔比将NaF加入酸浸液中,充分混合后置于恒温加热磁力搅拌器中,在一定温度下反应一定时间后固液分离,得到含Al滤渣和除Al滤液。

(5)制备FePO₄。向除Al滤液中加入H₃PO₄和H₂O₂,置于恒温加热磁力搅拌器中在高温下进行均相沉淀,放入pH计调节pH,反应一定时间后固液分离,得到FePO₄。

2 结果与讨论

2.1 碱焙烧-水淬处理赤泥分析

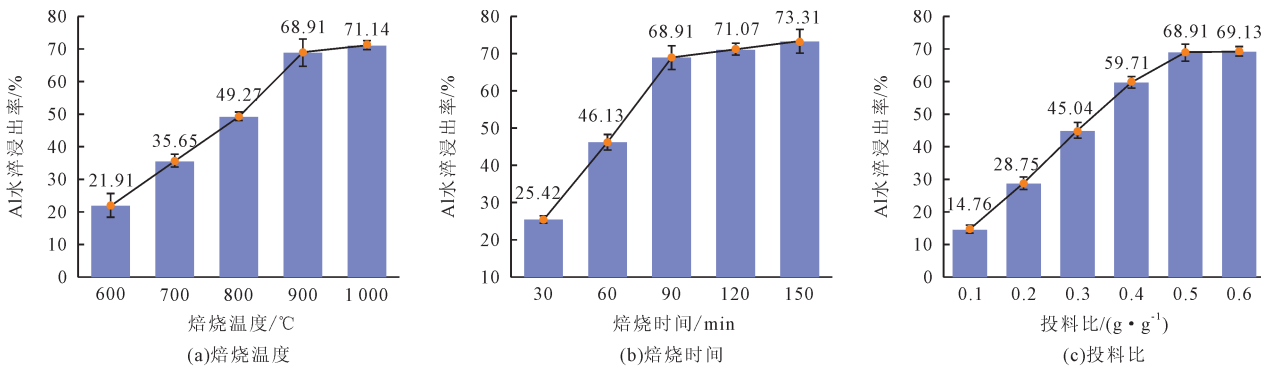


图2 碱焙烧条件对水淬铝浸出率的影响
Fig.2 Effect of alkali roasting conditions on the leaching rate of water quenched aluminum

2.1.2 焙烧-水淬产物XRD分析

以焙烧温度为900℃、焙烧时间为90min、投料比

2.1.1 碱焙烧-水淬实验探究

碱焙烧是一个复杂的固相反应过程,其主要目的是利用铁、钛的碱熔产物不溶于水,而铝的碱熔产物为可溶性的铝酸盐,这一转变有助于后续Fe、Al、Ti的梯级分离与二次回收。在焙烧过程中,焙烧温度、焙烧时间与投料比(质量比= $M_{\text{纯碱}}:M_{\text{赤泥}}$)是影响固相焙烧反应最重要的3个因素。固定焙烧时间为1.5h,投料比为0.5:1(g/g,下同),焙烧温度的变化对Al元素水淬浸出率的影响见图2(a),随着焙烧温度的增加,Al的浸出率呈现逐步上升后渐稳的趋势。当焙烧温度从600℃增加至900℃时,Al水淬浸出率由21.91%增加至68.91%;当温度继续增加至1000℃时,Al水淬浸出率仅比900℃增长了2.23个百分点,这说明赤泥在900℃时已基本完成焙烧。因此选择900℃为最佳的焙烧温度。

以焙烧温度为900℃,投料比为0.5:1为固定焙烧条件,探究焙烧时间对于Al元素水淬浸出率的影响。如图2(b)所示,Al的浸出率随着焙烧时间的延长不断提高。当焙烧时间从30min延长至90min时,Al水淬浸出率由25.42%增加至68.91%,同比增长了43.49个百分点。继续延长焙烧时间,Al水淬浸出率没有明显的增长,在150min仅比90min增长了4.40个百分点,这说明赤泥在90min时已基本完成焙烧。因此选择90min为最佳的焙烧时间。

在焙烧温度为900℃、焙烧时间为1.5h的条件下,探究在0.1:1~0.6:1区间的投料比对Al元素水淬浸出率的影响,结果见图2(c),随着投料比的增加,Al的浸出率呈现持续增长后渐趋近平稳的态势。投料比由0.1:1增至0.5:1时,Al浸出率由14.76%增加至68.91%;继续增加投料比,浸出率仅增加了0.22个百分点,这表明当纯碱的投料质量为赤泥50%时,即投料比为0.5:1时,碱焙烧已经达到较好效果。因此,选择0.5:1为最佳的投料比。

为0.5:1g/g的最佳焙烧条件对赤泥原样进行焙烧得到焙烧产物,水淬得到水淬产物。为了深入研究赤泥

原样、焙烧产物以及水淬产物的物相组成和结构变化,对三者进行XRD分析,产物对比结果见图3。

赤泥原样呈土砖红色,焙烧样呈土绿色,水淬样呈红棕色。赤泥原样物相复杂,由赤铁矿、一水铝石、方解石、钙橄榄石、方沸石构成。其中,Fe组分主要以赤铁矿的形式存在,Al组分主要以一水铝石的形式存在,Ca组分则主要以方解石形式存在于赤泥中。经碱焙烧后,赤铁矿在33.15°的强衍射峰晶面(104)保留,而其他在40°~60°之间的次衍射峰消失。这可能由于在高温焙烧过程中,赤铁矿的晶体结构会变得更

有序,导致了(113)、(116)晶面发生了相变。其余物相显著转变为铝酸钠和钙钛矿,在焙烧过程中,Al组分与纯碱发生反应,转化成可溶于水的铝酸盐,同时Ca组分与赤泥中少量的Ti结合反应生成钙钛矿。这些物相转变在一定程度上揭示了碱焙烧过程中的化学组分变化,也表明碱焙烧有助于铝组分的富集。经水淬处理后,铝酸钠完全溶于水中,水淬样物相以赤铁矿、钙钛矿为主。此时水淬样褪去了绿色转变为赤红色,这一变化也表明Al组分实现了一次有效的梯级分离。

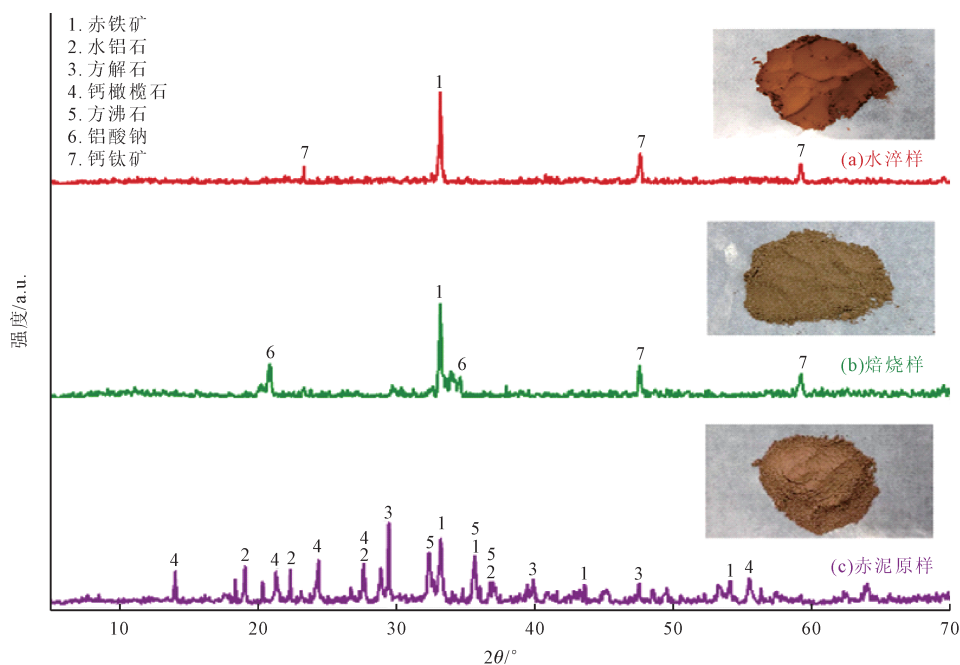
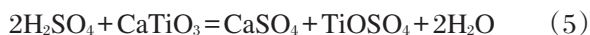
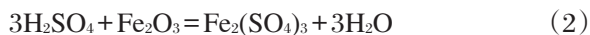


图3 赤泥原样-焙烧-水淬产物XRD对比

Fig.3 Comparison of XRD of red mud samples-roasting-water quenching products

2.2 赤泥水淬渣的酸浸分析

经焙烧-水浸处理,赤泥中的Al组分已完成一次有效梯级分离,Al主要以离子形式存在于水浸液中,而水淬渣中富集了Fe、Ti元素。拜耳法赤泥硫酸高温酸浸实验在密闭体系下进行,主要探究了浸出时间、浸出温度、硫酸浓度、液固比对浸出率的影响,使赤泥中的Fe、Ti能够达到较高浸出率并有利于后续制备 FePO_4 。在硫酸浸出过程Fe、Al、Ti主要发生的反应如下:



浸出结果如图4所示。在浸出温度为120℃、硫酸浓度为6.0 mol/L、液固比为6:1 (mL/g,下同)的条件下,浸出时间对浸出率的影响见图4(a),随着浸出时间的延长,Fe、Al元素浸出率呈先增加后趋平稳的趋

势,Ti元素浸出率增长幅度较小,保持在90%以上。Fe、Al元素浸出率在1~1.5 h之间明显提高,且Al元素的浸出率的增长幅度比Fe更明显;在1.5~3 h之间无明显增长,表明Fe、Al在1.5 h已经基本完成浸出。Ti元素在1.5 h浸出率为95.63%,延长反应时间浸出率没有明显增加,表明Ti已完成浸出。故选择1.5 h为最佳浸出时间。

固定硫酸浓度为6.0 mol/L、液固比为6:1、浸出时间为1.5 h,浸出温度对浸出率的影响见图4(b),随着浸出温度的上升,Fe、Al、Ti元素浸出率都呈现持续增长的趋势,当浸出温度为60℃时,Fe、Al、Ti元素浸出率分别仅为32.17%、43.29%、53.12%,当温度上升至120℃时,Fe、Al、Ti元素浸出率分别为90.43%、69.48%、95.63%,相较三者分别增长了58.26%、26.19%、42.51%。这表明Fe、Al、Ti的浸出显著受到浸出温度的影响,提高反应温度加速了酸浸过程中固液界面的反应,同时

也促进Fe、Al、Ti从矿物组分转化为水溶离子。因此选择120℃为最佳浸出温度。

在浸出温度为120℃、浸出时间为1.5 h、液固比为6:1 mL/g的条件下,硫酸浓度对浸出率的影响见图4(c)。随着硫酸浓度的增加,Fe、Ti元素浸出率呈先增加后渐趋平稳的趋势,Al元素浸出率呈现持续增长趋势。硫酸浓度由4.0 mol/L增加到6.0 mol/L时,Al浸出率由57.03%增长至69.48%,同比增长12.45个百分点;当硫酸浓度为6.0 mol/L时,Fe、Ti浸出率达到一个拐点;继续增加硫酸浓度至8.0 mol/L时,Fe、Ti浸出率都没有明显上升,表明Fe、Ti在6.0 mol/L几乎已经完成浸出;Al浸出率同比仅增长2.57%。继续提高硫酸浓度,对Al的浸出率没有明显促进作用。因此以

6.0 mol/L作为浸出的最佳硫酸浓度。

固定硫酸浓度为6.0 mol/L、浸出温度为120℃、浸出时间为1.5 h,液固比的变化对浸出率的影响如图4(d)所示,浸出率曲线整体呈先增后稳的走势。固液比由2:1增加到6:1时,Fe浸出率由27.10%增加至90.43%,Al浸出率由24.83%增长至69.48%,Ti浸出率由51.63%增长至95.63%,这表明在初始阶段整体浸出效果呈现出显著的增长趋势。而当固液比从6:1增加到10:1时,三者浸出率均无明显变化,此时增加固液比仅是增加了溶液体积,对Fe、Al、Ti浸出率没有促进作用,同时随着溶液体积的增加,Fe、Al、Ti的溶液离子浓度也相应下降,不利于后续反应进行。故将液固比为6:1作为最佳比例。

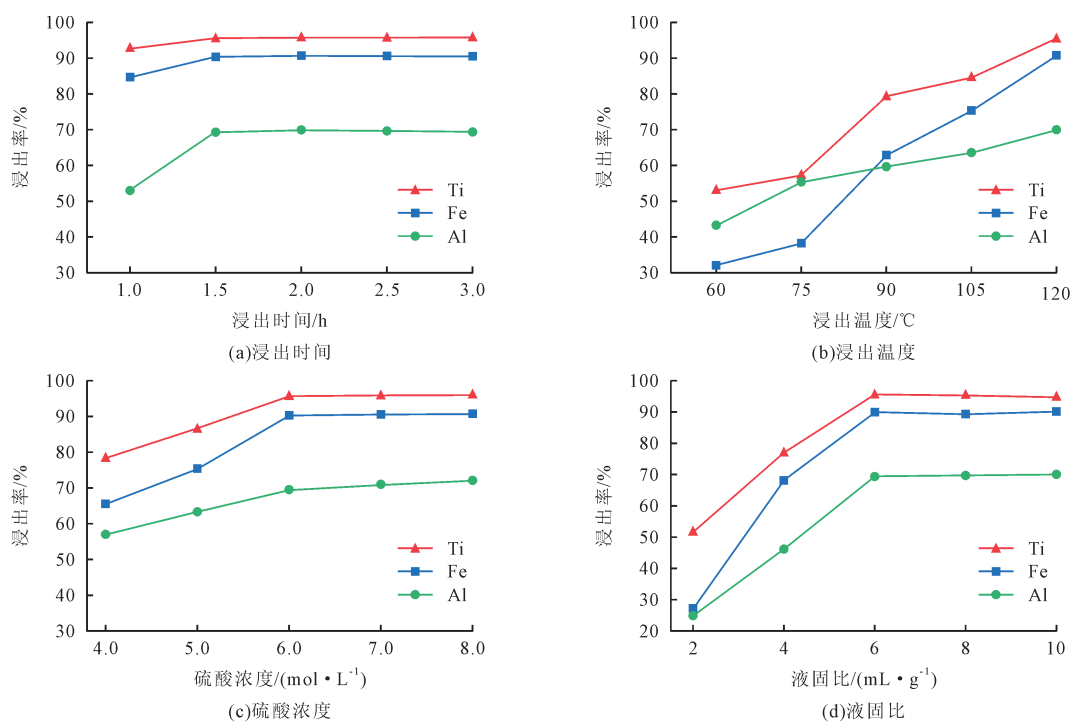


图4 浸出条件对赤泥Fe、Al、Ti元素浸出率的影响
Fig.4 Effect of leaching conditions on the leaching rate of Fe, Al and Ti elements from red mud

2.3 酸浸液高温氧化水解提Ti

由于Ti离子不稳定性以及其微观电子结构与硫酸根通过共享电子对易形成配位键,故Ti在硫酸盐溶液中以Ti³⁺离子的形式存在,而Ti⁴⁺离子在酸性环境下易水解并产生偏钛酸沉淀。故提出在90℃水浴加热条件下均匀投加过量2倍于钛离子浓度的双氧水进行氧化水解反应以回收Ti。

高温氧化水解实验结果见表1。实验1~7考察了反应初始pH对Ti回收率的影响,随着反应初始pH的上升,Ti回收率呈现相应增长趋势。实验1没有明显沉淀产生;直至pH大于0.9时,溶液才有明显的黄色沉

淀产生。pH=1.5时,沉淀颜色偏深,归因于此时pH达到Fe(OH)₃的沉淀pH,导致Ti回收率有所降低,故确定最佳初始pH为1.3。实验8~10考察了反应产生沉淀后调节pH对Ti回收率的影响,结果表明,在产生沉淀后将pH下调继续反应1 h,既有利于提高Ti回收率,同时减少Fe组分的损失。故确定最佳的调节pH为0.9。

综合考虑,高温氧化水解提Ti实验的最佳条件为:均匀投加过量2倍的双氧水进行高温氧化水解反应,反应温度为90℃,调节初始pH为1.3,反应2 h后,调节pH为0.9,继续反应1 h。Ti回收率达76.79%,铁组分损失率仅6.94%。

表 1 高温氧化水解实验结果
Table 1 Results of high-temperature oxidative hydrolysis experiments

试验序号	反应时间/h	初始 pH	调节 pH	Ti 回收率/%	Fe 组分损失率/%
1	2	不调节	不调节	4.16	0.37
2	2	0.5	不调节	25.53	5.92
3	2	0.7	不调节	38.67	9.64
4	2	0.9	不调节	43.46	11.47
5	2	1.1	不调节	57.82	25.84
6	2	1.3	不调节	61.45	30.42
7	2	1.5	不调节	55.49	49.81
8	3	1.3	0.7	63.83	21.63
9	3	1.3	0.8	74.16	15.37
10	3	1.3	0.9	76.79	6.94

2.4 酸浸液提铝制备冰晶石

由于 Fe、Al 元素的氢氧化物沉淀 pH 相近,若采用直接调节 pH 的方法会使 Fe(OH)₃ 和 Al(OH)₃ 的沉淀一同产生,难以分离。故向酸浸液中加入一定量的 NaF,使得 Al 以 Na₃AlF₆ 的形式进行分离回收。发生的反应方程式如下:



实验按 1:6 的铝氟摩尔比投加 NaF,充分混合后置于恒温加热磁力搅拌器中,在一定温度下反应一定时间后固液分离得到含 Al 滤渣和除 Al 滤液。实验结果见表 2。实验 1~4 表明初始 pH 越高,除铝效果越好。实验 5~8 表明随着温度上升 Al 回收率逐渐下降,在 100 ℃反应的 Al 回收率未达到 90%,而在 25 ℃反应的结果都超过了 92%,这说明 NaF 在常温下与 Al 更易结合产生 Na₃AlF₆。

酸浸液回收铝实验最佳条件为:以投料比 1:6 的氟铝摩尔比投加氟化钠,调节初始 pH 为 1.0,反应温度为 25 ℃,搅拌反应 1 h,铝的回收率达 98.45%,此时 Al 在酸浸液中残留浓度为 0.131 5 g/L。

表 2 酸浸液提铝实验结果
Table 2 Results of aluminum extraction from acid leaching solution

试验序号	初始 pH	反应温度/℃	Al 回收率/%
1	0.1	25	92.67
2	0.3	25	93.21
3	0.5	25	96.61
4	0.8	25	95.83
5	1.0	25	98.45
6	1.0	50	97.21
7	1.0	75	94.10
8	1.0	100	88.32

表 3 FePO₄ 化学元素分析
Table 3 Chemical element analysis of FePO₄

编号	Fe 含量/%	P 含量/%	Fe/P	Al 含量/%	Ti 含量/%	Na 含量/%	Ca 含量/%
1	29.1	16.4	0.983	0.029	0.160	0.016	0.019
2	29.5	16.7	0.979	0.030	0.142	0.018	0.037
3	29.8	16.9	0.978	0.021	0.158	0.010	0.017

FePO₄ 的 SEM 检测、XRD 检测如图 6、7 所示。图 6 是放大至 5 μm 的微观形貌,主要以椭球型存在,颗粒结合紧密,团聚情况良好。选取了图 6(a)、(b)不

图 5 为 Na₃AlF₆ 的 XRD 检测结果,与标准卡片对比,特征峰的峰强与标准卡片的 PDF#82-0216 特征峰强度吻合一致,且杂峰较少,表明已制得冰晶石,可作为有价副产物进行回收利用。

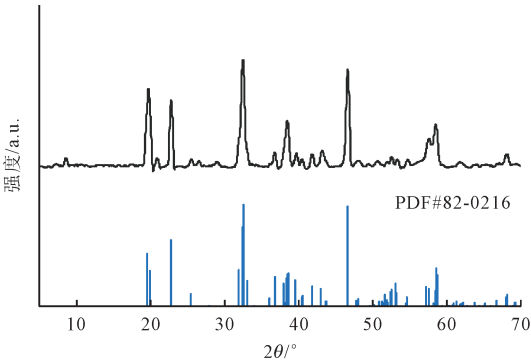


图 5 Na₃AlF₆ XRD 图
Fig.5 XRD test results of Na₃AlF₆

2.5 酸浸余液制备 FePO₄

将经过上述步骤处理所得溶液作为母液,加入以铁磷摩尔比计算的过量 1.1 倍的 0.5 mol/L 稀磷酸溶液混合后,加入过量 1.2 倍的双氧水进行氧化,调节 pH 至 1.8,在 90 ℃下进行均相沉淀反应 4 h,过滤洗涤烘干得 FePO₄。以上述条件进行均相沉淀实验,并对余液中的 Fe 进行检测,发现 Fe 利用率达 97.84%,Fe 浓度仅为 0.182 g/L。

对制备的 FePO₄ 进行检测,测定 Fe、P 含量及杂质离子残留量,结果见表 3。自制 FePO₄ 颜色偏白,磷铁比在 0.96~1.0 之间,对比标准《电池用磷酸铁》(HG/T 4701-2021),杂质元素含量在标准范围内。

同位置的团聚颗粒放大,产物形貌较为相似,说明整体反应充分,产物较为均匀。分析 XRD(图 7),对比标准卡片 PDF#72-0471,尖锐峰一致,杂峰较少,表明制

备的FePO₄晶型良好。

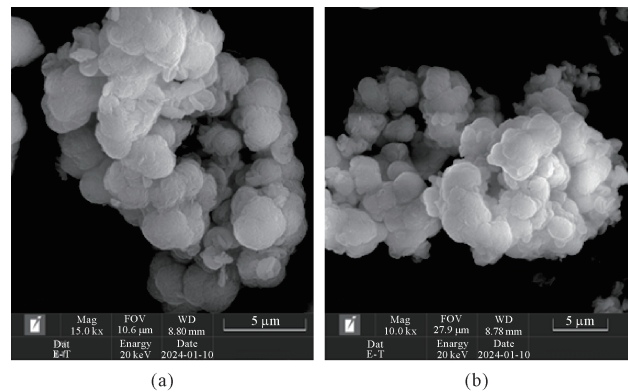


图6 FePO₄ SEM图
Fig.6 SEM test results of FePO₄

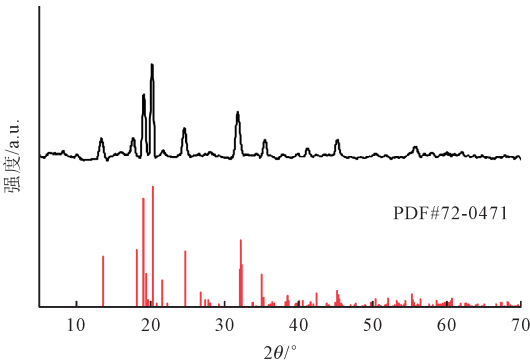


图7 FePO₄ XRD图
Fig.7 XRD test results of FePO₄

3 结论

(1)提出了拜耳法赤泥梯级分离Fe、Al、Ti并制备磷酸铁的工艺方法,为赤泥有价资源利用提供了一个参考方向。

(2)回收其中Fe组分制备FePO₄,Fe的回收率达97.84%,制得FePO₄纯度较高,杂质较少,晶型良好,符合标准;回收Al组分可制得氢氧化铝和冰晶石,Al的总体回收率达99.53%。回收Ti组分制得偏钛酸沉淀,钛回收率达76.79%。

(3)探究整体工艺的最优条件,具体如下:碱焙烧-水淬工艺的最优条件:焙烧温度900℃、焙烧时间为90 min、纯碱/赤泥投料比0.5:1,焙烧产物进行水淬,水淬温度60℃、水淬时间2 h、固液比为1:5;酸浸赤泥的最优条件:浸出时间1.5 h、浸出温度120℃、硫酸浓度6.0 mol/L、固液比为1:6;高温氧化水解提Ti最优条件:均匀投加过量2倍的双氧水、反应温度90℃、调节初始pH为1.3,反应2 h后,调节pH为0.9,反应1 h。酸浸液提铝制备冰晶石最优条件为:F/Al摩尔比为1:6、初始pH为1.0、反应温度25℃、搅拌反应1 h;均相沉淀法制备FePO₄最优条件为:投料Fe/P摩尔比为1:1.1、过量1.2倍的双氧水、反应pH为1.8、反应温度90℃、反应时间4 h。

[参考文献]

[1] Mi H C, Yi L S, Wu Q, et al. A review of comprehensive utilization of red mud[J]. Waste Management & Research, 2022,40(11):1594–1607.

[2] Wang S H, Jin H X, Deng Y, et al. Comprehensive utilization status of red mud in China: a critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021,289:125136.

[3] 张兴武,刘鹏,程钰. 矿化微生物对赤泥基底激发胶凝材料性能的增强研究[J]. 建筑材料学报, 2024,27(1):9–15.

[4] Feigl V, Ujaczki É, Vaszita E, et al. Influence of red mud on soil microbial communities: application and comprehensive evaluation of the Biolog EcoPlate approach as a tool in soil microbiological studies[J]. Science of the Total Environment, 2017,595:903–911.

[5] Mukiza E, Zhang L L, Liu X M, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: a review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019,141:187–199.

[6] Borra C R, Blanpain B, Pontikes Y, et al. Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016,2(4):365–386.

[7] Kong H, Zhou T, Yang X H, et al. Iron recovery technology of red mud: a review[J]. Energies, 2022,15(10):3830.

[8] 范艳青,朱坤娥,蒋训雄. 赤泥中铁资源的回收利用研究[J]. 有色金属:冶炼部分, 2019(9):72–76.

[9] 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]. 环境工程学报, 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.

[10] 宁凌峰,何德文,陈伟,等. 赤泥中硫酸选择性浸出铁、钕及动力学研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(3):81–84+88.

[11] 王琪,姜林. 硫酸浸出赤泥中铁、铝、钛的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2011,31(4):90–94.

Wang Qi, Jiang Lin. Study on leaching of Fe, Al and Ti from red mud with sulfuric acid[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011,31(4):90–94.

[12] Liu Z X, Li J J, Xing Y, et al. LiFePO₄/C composites derived from precipitated FePO₄ precursor: effects of mixing processes[J]. Ionics, 2014,20(11):1511–1516.

[13] Ma Y, Shen W Z, Yao Y C. Preparation of nanoscale iron (Ⅲ) phosphate by using ferro-phosphorus as raw material[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019,252:022032.

[14] 袁明哲,秦安瑞,周桂民,等. 磷铁渣高温活化浸出-沉淀法制备电池级FePO₄的工艺及应用[J]. 化工进展, 2024(8):1–15.