

分类号: X705

密 级: 公开

学校代码: 10363

学 号: 2220630106



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题目 基于生物质低温热解还原实现
赤泥中铁资源的高效回收研究

论 文 作 者 孙涛涛

指 导 教 师 彭昌盛（教授）

学 科（专业） 环境科学与工程

研 究 方 向 环境功能材料与污染治理

论文提交日期: 2025 年 5 月 16 日

分类号：X705

学校代码：10363

密 级：公开

学 号：2220630106

基于生物质低温热解还原实现赤泥中铁资源的高效回收研究

Low-temperature pyrolysis reduction of biomass to realize efficient
recovery of iron resources from red mud

论文作者_____孙涛涛_____

指导教师_____彭昌盛（教授）_____

专 业_____环境科学与工程_____

研究方向_____环境功能材料与污染治理_____

论文提交日期： 2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：孙涛涛

日期：2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：孙涛涛

指导教师签名：郭盛

日期：2025 年 5 月 16 日

日期：2025 年 5 月 16 日

基于生物质低温热解还原实现赤泥中铁资源的高效回收研究

摘要

赤泥（Red Mud, RM）属于电解铝工业的碱性副产物，全球累计堆存量已超过 40 亿吨。其成分复杂，长期堆存不仅占用大量土地，还易引起环境污染问题。但同时赤泥中又含有丰富的铁资源， Fe_2O_3 约占 30 ~ 60%，具有较高资源化价值。若能高效、绿色回收赤泥中的铁，不仅能降低赤泥长期堆存造成的土地占用及环境风险，还可大幅度降低我国对天然铁矿石（特别是国外铁矿石资源）的依赖。当前赤泥提铁研究主要包括物理法和化学法（湿法和火法冶金）。其中物理提铁法回收效率低，产品质量低，杂质含量较高，难以产业化；湿法冶金中酸浸法较为普遍，需消耗大量酸，并产生大量酸性废液废渣，运行成本高，也不利于工业化生产；目前研究最多也最有可能实现产业化的是火法冶金，包括“碳热还原-磁选”和“气基还原-磁选”两种工艺，还原剂大多采用煤炭、CO 等矿产资源，其能耗运行成本和碳排放均较高，也不符合节能、低碳、环保的发展理念。因此，探索节能环保型还原剂至关重要。

我国每年约产生 8 亿吨农业废弃生物质，其资源化处理对我国“双碳”目标的实现具有重要影响，且生物质在较低温度下（200 ~ 700℃）即可热解产出大量还原性气体（CO、 H_2 、 CH_4 ），并生成还原性生物炭。因此，若能利用生物质低温热解产物将赤泥中的 Fe_2O_3

还原为 Fe_3O_4 或 Fe^0 ，再磁选出 Fe_3O_4 或 Fe^0 ，不仅可以实现赤泥和生物质的资源化处理，还能够极大降低资源利用过程中的碳排放。对此，本文选择两种可热解产生还原气的生物质（小麦秸秆 WS 和稻壳 RH）和两种能气化产生还原气的材料（活性炭 AC 和石墨粉 GP），对比研究了低温（ $300 \sim 650^\circ\text{C}$ ）和中高温（ $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ ）下，赤泥中 Fe_2O_3 的还原效果、还原产物、还原规律、还原机理，以及磁选回收效果，为赤泥资源化处理提供理论和技术支持。主要研究内容和结论如下：

（1）理论分析表明，生物质经过热解后产生 CO 、 H_2 、 CH_4 及 BC（生物炭）均能将赤泥中 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 、 FeO 或 Fe^0 。在低温下， CO 、 H_2 、 CH_4 等气体还原剂的反应比生物炭的固体还原剂更易进行。然而，赤泥还原过程中形成的 FeO 易与 SiO_2 和 Al_2O_3 反应形成铁橄榄石和铁铝尖晶石，不利于铁的回收。

（2）低温还原条件下（ $300 \sim 650^\circ\text{C}$ ），还原产物以 Fe_3O_4 为主，其中以 WS 进行非接触热解还原的效果最佳。其最佳条件为还原温度 625°C ，RM:WS 质量比 1:2.5，升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，总还原时间 130 min（升温时间 60 min + 恒温时间 70 min），磁场强度 150 mT，此时铁精矿品位 54.8 wt.%，铁回收率 36.9%。

（3）中高温条件下（ $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ ）于箱式炉中进行接触还原时，还原产物主要为 Fe 。最佳还原条件：还原温度 1000°C ，RM:AC(WS) 质量比 1:2.5，升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，总还原时间 140 min（升温时间 100 min + 恒温时间 40 min），磁场强度 150 mT。AC 还原 RM 时，铁精

矿品位 77.4 wt.%, 铁回收率 66.3%。

(4) 中高温还原条件下 (700 ~ 1200°C) 分别于箱式炉和管式炉 N₂ 气氛下非接触还原时。最佳还原条件: 还原温度 1000°C, RM: 还原材料质量比 1:2.5, 升温速率 10°C/min, 总还原时间 140 min, 磁场强度 150 mT, AC 还原 RM 时, 铁精矿品位 71.0 wt.%, 铁回收率 64.3%。WS 还原 RM 时, 精矿品位 56.4 wt.%, 铁回收率 54.7%。

(5) 机理分析表明, 在低温还原条件下, 还原样中主要为 Fe₃O₄ 峰, 精矿中 Fe₃O₄ 峰强度进一步增强, Fe₃O₄ 颗粒分散且粒度较细。在接触还原时, 精矿中存在铁橄榄石、石英、生物炭等杂质颗粒, 导致铁回收率和品位降低。而在非接触还原时, 精矿中硅含量明显较低, 几乎未与铁结合形成硅铁矿物。在中高温还原条件下, 还原样中的 Fe 峰最强, 精矿中的 Fe 呈球状, 结晶程度较高, 与其他元素基本分离, 所以铁回收率和品位提高。

关键词: 生物质热解, 赤泥, 氧化铁还原, 铁的磁选回收, 物相转变

LOW-TEMPERATURE PYROLYSIS REDUCTION OF BIO- MASS TO REALIZE EFFICIENT RECOVERY OF IRON RE- SOURCES FROM RED MUD

ABSTRACT

Red mud (RM) belongs to the alkaline by-products of the aluminum industry, and the cumulative global stockpile has exceeded 4 billion tons. Its composition is complex, and long-term stockpiling not only occupies a large amount of land, but also easily causes environmental pollution problems. However, red mud is rich in iron resources, with Fe_2O_3 accounting for about 30 ~ 60%, which has a high resource value. Efficient and green recycling of iron in red mud can alleviate the land occupation and environmental risks caused by long-term stockpiling. At the same time, it can greatly reduce China's dependence on natural iron ore and foreign mineral resources. The current research on iron extraction from red mud includes physical and chemical methods (wet and pyrometallurgical). Among them, the physical iron extraction method has low recycling efficiency, low product quality and high impurity content, which makes it difficult to be industrialized. Wet metallurgy in the acid leaching method is more common, need to consume a large amount of acid, and produce a large number of acidic waste liquid waste residue, high operating costs, but also not

conductive to industrialized production. At present, the most researched and most likely to be industrialized is pyrometallurgy, including “carbothermal reduction - magnetic separation” and “gas-based reduction - magnetic separation” two processes. Most of the reductants are made from coal, CO and other mineral resources, which have high operating costs and carbon emissions, and are not in line with the development concept of low-carbon, energy-saving and environmental protection. Therefore, it is crucial to explore energy-saving and environmentally friendly reductants.

China produces about 800 million tons of agricultural waste biomass every year, and its resource treatment has an important impact on the realization of China's “double carbon” goal. Moreover, biomass can be pyrolyzed at low temperatures (200 ~ 700°C) to produce a large amount of reducing gases (CO, H₂, CH₄) and reduced biochar. Therefore, if the low-temperature pyrolysis products of biomass can be used to reduce Fe₂O₃ in red mud to Fe₃O₄ or Fe⁰, and then magnetically select Fe₃O₄ or Fe⁰, not only the resource treatment of red mud and biomass can be realized, but also the carbon emission in the process of resource utilization can be greatly reduced. In this regard, this paper selects two kinds of biomass that can produce reducing gas by pyrolysis (wheat straw WS and rice husk RH) and two kinds of materials that can produce reducing gas by gasification (activated carbon AC and graphite powder GP), and comparatively researches the effect of reducing Fe₂O₃ in red mud, the reduction products,

the reduction law and the mechanism of reduction at low temperature (300 ~ 650 °C) and higher temperature (700 ~ 1200 °C), and the main research

The main contents and conclusions are as follows:

(1) Theoretical analysis shows that biomass after pyrolysis produces CO, H₂, CH₄ and C (biochar) can reduce Fe₂O₃ in red mud to Fe₃O₄, FeO, Fe. And at low temperature, the reaction of CO, H₂ as reductant is more easy to carry out than that of C. In addition, FeO formed in the process of red mud reduction is easy to react with SiO₂ and Al₂O₃ to form iron olivine and iron aluminum spinel, which can only be reduced to Fe at higher temperatures, which is not conducive to the recovery of iron.

(2) Under low-temperature reduction conditions (300 ~ 650 °C), the reduction effect of biomass is better than that of activated carbon (AC) and graphite (GP). Among them, the best results were obtained when wheat straw (WS) was subjected to non-contact pyrolytic reduction. The best conditions of pyrolytic reduction-magnetic separation: reduction temperature 625 °C, RM:WS mass ratio 1:2.5, temperature increase rate 10 °C/min, reduction time 70 min, and the magnetic field strength of 150 mT, at this time, the grade of the concentrate was 54.8%, and the iron recovery rate was 36.9%.

(3) When contact reduction is carried out in a box furnace under medium and high temperature reduction conditions (700 ~ 1200°C), the reduction effect of AC and WS is better than that of GP. The optimal

reduction conditions are: reduction temperature 1000°C, RM:AC and RM:WS mass ratio 1:2.5, heating rate 10 °C/min, reduction time 40 min, magnetic field strength 150 mT, AC:WS mass ratio 1:2.5, the grade was 54.8%, and the iron recovery rate was 36.9%. Magnetic field strength of 150 mT, AC reduction of RM, the grade of iron ore concentrate is 77.4%, the iron recovery rate is 66.3%, WS reduction of RM, the grade of iron ore concentrate is 50.2%, the iron recovery rate is 38.6%.

(4) In the middle and high temperature reduction conditions (700 ~ 1200 °C) in the box furnace and tube furnace N₂ atmosphere non-contact reduction, respectively, AC and WS reduction effect is better than GP. the best reduction conditions: reduction temperature is 1000 °C, RM: AC and RM: WS mass ratio of 1:2.5, the rate of temperature increase of 10 °C/min, the time of 40 min, the magnetic field strength of 150 mT, AC reduction of RM, the grade of iron ore concentrate is 71.0%, iron recovery is 64.3%, WS reduction of RM, the grade is 56.4%, iron recovery is 54.7%.

(5) Mechanistic analysis shows that under low-temperature reduction conditions, the Fe₃O₄ peaks are predominant in the reduced samples, and the intensity of the Fe₃O₄ peaks in the concentrates is further enhanced with dispersed and fine Fe₃O₄ particles. In contact reduction, iron olivine, quartz, and biochar particles were present in the concentrate. While in non-contact reduction, the silicon content in the concentrate is significantly lower and hardly combined with iron to form ferrosilicon minerals. Under high-

temperature reduction conditions, the Fe peak in the reduced samples was the strongest, and the Fe in the concentrate was spherical, highly crystalline, and largely separated from other elements.

KEY WORDS: Biomass pyrolysis, Red mud, Iron oxide reduction, Magnetic separation for iron recovery, Physical phase transition

目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 赤泥的基本性质.....	2
1.3 赤泥中铁资源回收研究现状.....	4
1.3.1 物理法回收铁.....	5
1.3.2 湿法回收铁.....	6
1.3.3 火法冶金提铁.....	9
1.4 研究目的与内容.....	15
1.4.1 研究目的及意义.....	15
1.4.2 研究内容.....	15
1.4.3 研究技术路线.....	16
第 2 章 原料性质、设备及研究方法.....	17
2.1 试验材料及性质.....	17
2.1.1 赤泥原料及其理化性质.....	17
2.1.2 还原材料及其理化性质.....	20
2.2 主要试剂与仪器设备.....	21
2.2.1 主要试剂.....	21
2.2.2 试验仪器设备.....	22
2.3 试验方法.....	22
2.3.1 样品制备.....	22
2.3.2 热解还原试验.....	23
2.3.3 还原赤泥磁选分离试验.....	24
2.4 分析测试方法.....	24
2.4.1 热重-质谱分析.....	24
2.4.2 X 射线分析.....	24
2.4.3 微观结构分析.....	24
2.4.4 总铁含量测定.....	25
第 3 章 生物质低温热解还原赤泥的研究.....	26
3.1 理论分析.....	26
3.1.1 赤泥中氧化铁还原热力学研究.....	26
3.1.2 赤泥还原过程中的热力学平衡组成分析.....	28
3.2 接触热解还原.....	29
3.2.1 接触热解还原正交试验研究.....	29
3.2.2 接触热解还原单因素优化试验研究.....	32
3.3 非接触热解还原.....	37
3.3.1 非接触热解还原初筛正交试验研究.....	37
3.3.2 非接触热解还原优化正交试验研究.....	39
3.4 本章小结.....	41
第 4 章 生物质中高温热解还原赤泥的研究.....	42
4.1 接触热解还原.....	42
4.1.1 GP 还原对铁回收率的影响.....	42

4.1.2 AC 还原对铁回收率的影响	43
4.1.3 WS 还原对铁回收率的影响	44
4.2 非接触热解还原	45
4.2.1 GP 还原对铁回收率的影响	45
4.2.2 AC 还原对铁回收率的影响	46
4.2.3 WS 还原对铁回收率的影响	47
4.2.4 AC 非接触多次热解还原性能分析	48
4.2.5 AC 非接触还原时间的影响	50
4.3 本章小结	50
第 5 章 生物质热解还原赤泥-磁选机理研究	52
5.1 低温对赤泥还原影响分析	52
5.1.1 XRD 分析	52
5.1.2 SEM-EDS 分析	56
5.1.3 金相显微镜分析	57
5.2 中高温对赤泥还原影响分析	59
5.2.1 XRD 分析	59
5.2.2 SEM-EDS 分析	63
5.2.3 MS 分析	69
5.3 生物质热解还原赤泥中氧化铁的机理	70
5.3.1 接触热解还原机理	70
5.3.2 非接触热解还原机理	71
5.3.3 N ₂ 气氛下非接触热解还原机理	71
5.4 磁选机理分析	72
5.4 本章小结	73
第 6 章 效益分析	75
6.1 经济效益分析	75
6.1.1 成本构成分析	75
6.1.2 收入构成分析	75
6.2 环境效益分析	76
6.3 社会效益分析	77
第 7 章 结论与展望	79
7.1 结论	79
7.2 展望	80
参考文献	81
附录 攻读学位期间发表的论文	88
致谢	89

第 1 章 绪论

1.1 引言

赤泥是电解铝工业产生的一种强碱性固体废弃物^[1]，随着工业化的快速发展，我国电解铝产量逐年递增，我国已经成为世界第一大铝生产国和消费国，大部分电解铝企业分布在我国广西、山东、河南、贵州等铝土矿储量丰富的地区^[2]。每生产 1 吨氧化铝大约产生 1~2 吨赤泥^[3]。图 1-1（a）总结了 2003-2024 年美国地质调查局（USGS）公布的中国和全球铝土矿开采量，图 1-1（b）总结了 2003-2024 年国际铝业协会公布的全球和中国氧化铝产量及赤泥产量，其中赤泥产量按生产 1 吨电解铝大约产生 1.5 吨赤泥计算^[4]。从图 1-1（a~b）可以看出，中国和全球铝土矿开采量呈现逐年增长的趋势，全球和中国的氧化铝产量同样也逐年增长。目前，全球赤泥每年以~2 亿吨的速度增长，堆存量已超过 40 亿吨^[5]，我国每年产生~1.2 亿吨赤泥，累计堆存量已超过 10 亿吨^[6]。由此可见，赤泥产量及堆存量极高，而赤泥的综合利用率却极低（<15%）^[7]。因此，对其进行有效管理仍是一个巨大挑战。

图 1-1（c）总结了赤泥长期堆存的危害。由于赤泥具有强碱性、高盐性、各组分相互嵌布等特点，赤泥无害化处置和资源化利用难度大，其回收利用量远低于赤泥产生量，大量赤泥仍以堆存处置为主^[8]。但筑坝堆存不仅占用大量土壤资源，增加赤泥尾矿坝体维护资金投入，也会对土壤、水资源和生态环境等造成不可逆转的破坏，危害人们的安全与健康，且需要铝企业付出高昂的管理成本并承担相应的安全风险，这成为了限制氧化铝工业可持续发展的一个瓶颈^[9-12]。此外，赤泥颗粒较细，坝体稳定性差，易导致溃坝、滑坡等事故发生^[13]。近年来，赤泥泄漏事件屡见不鲜，如 2010 年匈牙利 Ajka 氧化铝厂赤泥堆场溃坝事件，赤泥外泄量约为 100 万 m³，严重威胁附近居民的生命安全^[14]。此外，赤泥还流入了附近河流，导致部分生物因 pH 值过高而大量死亡甚至灭绝，这对当地生态环境造成了严重破坏^[15]。

图 1-1（d）总结了 2004-2023 年我国铁矿石进口量，从图中可以看出，我国铁矿石进口量基本呈现逐年增加的趋势，2023 年铁矿石进口量已达 11.8 亿吨。虽然近年来我国铁矿石对外依存度有所降低，但仍保持在 80%以上的高位。

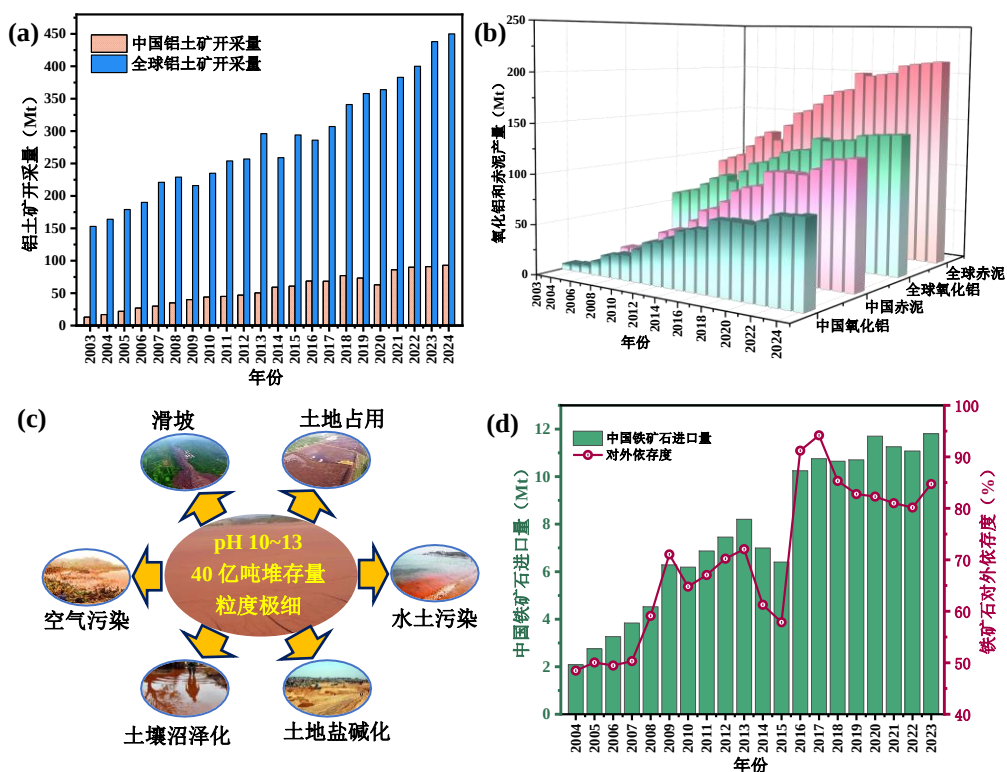


图 1-1 (a) 2003-2024 年中国和全球铝土矿开采量, (b) 2003-2024 年全球和中国的氧化铝和赤泥产量 (c) 赤泥长期堆存的危害, (d) 中国铁矿石进口量

Figure 1-1 (a) Bauxite mining in China and globally, 2003-2024, (b) Alumina and RM production in globally and China, 2003-2024 (c) Hazards of long-term RM stockpiling, (d) Iron ore imports in China

当今, 自然资源日渐匮乏, 固废资源回收利用成为重要发展途径, 赤泥本身具有多孔结构, 比表面积大及活性高等特点, 且含有丰富的铁、铝等有效活性成分和钛、钪、稀土等有价值金属, 探索赤泥综合处置技术, 不仅能降低赤泥长期大量堆存导致的环境污染和土地占用问题, 而且能大幅缓解我国天然铁矿石的开采量和对外依存度。

1.2 赤泥的基本性质

赤泥按生产工艺不同可分为拜耳法赤泥、烧结法赤泥、联合法赤泥^[16], 其中拜耳法工艺最为普遍, 据估计, 世界上 90%以上的氧化铝通过拜耳法工艺生产^[17]。赤泥颜色呈暗红色, 其初始状态为高含水量的强碱性泥浆, 随堆存时间延长, 含水率和 pH 值逐年下降, 粒度较细, 颗粒内部毛细网状结构发达, 分散性好,

具有较高的比表面积^[18]。赤泥中主要矿物学组分为赤铁矿 (Fe_2O_3)、针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$)、薄水铝矿 ($\gamma\text{-AlOOH}$)、石英 (SiO_2)、二氧化钛 (TiO_2)、钠石矿 ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$) 和石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，少量成分为方解石 (CaCO_3)、草酸钙 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、三水铝矿 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)^[19]。统计了中国及世界主要铝土矿产地赤泥的主要化学成分如表 1-1 所示，赤泥中的主要成分为 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 、 Na_2O 和 SiO_2 。印度尼西亚、几内亚、澳大利亚作为我国主要铝土矿进口国，其进口铝土矿已经占据生产氧化铝所消耗铝土矿总量的 56% 以上^[20]，并且排放赤泥中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的含量分别可高达 60% 和 29% 以上，从而导致我国现存赤泥中铁、铝含量均较高的现状。此外，表 1-2 列举了赤泥中所包含一些微量元素，如 K、Ba、Cu、Mn、Zn 等以及少量的稀土元素^[21-24]。

表 1-1 国内外主要铝土矿产地赤泥的主要化学成分

Table 1-1 Main chemical compositions of red mud from major domestic and foreign bauxite ore origins

产地	主要化学组成 (wt.%)						参考
	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	TiO_2	文献
中国广西	27.1~55.3	18.6~22.5	6.3~14.0	1.53~11.3	2.03~15.8	6.1~7.0	[25-27]
中国山东	30.8~40.3	22.8~24.1	17.9~36.3	6.8~8.8	1.1~1.7	1.8~7.0	[28-29]
中国河南	4.9~38.1	23.4~24.7	17.8~21.0	6.5~12.1	3.1~20.2	3.9~4.4	[30-31]
中国贵州	9.3~27.4	5.7~20.4	15.6~19.0	0.6~2.9	21.1~32.6	2.5~4.7	[32-33]
中国山西	24.3~25.7	17.8~20.7	15.1~16.2	5.9~9.6	10.9~26.4	-	[34-35]
巴西	19.9~70.8	11.6~35.5	12.7~15.6	0.03~7.4	0.03~4.6	0.4~5.8	[36-38]
印度尼西亚	30.3~60.0	15.0~24.2	5.0~27.0	9.0~16.0	1.6~11.8	2.6~5.0	[39-41]
几内亚	28.6~59.6	9.5~23.4	4.2~12.7	2.0~9.0	1.6~12.2	3.6~9.0	[42-43]
牙买加	38.7~51.4	6.1~17.0	1.1~10.0	3.8~5.0	4.1~9.0	3.6~9.0	[44-46]
印度	23.8~46.6	18.1~26.2	8.6~17.9	4.1~10.8	1.5~4.9	6.1~24.4	[47-49]
澳大利亚	26.9~45.9	17.8~29.0	13.1~36.0	3.3~5.1	3.1~23.5	3.5~7.3	[50-51]
土耳其	30.2~37.1	14.0~26.4	11.7~14.4	5.9~9.4	1.1~3.1	5.8~6.0	[52-53]
加拿大	30.4~37.1	18.7~23.4	8.1~12.2	6.6~10.2	3.4~13.3	5.2~6.3	[54-56]

表 1-2 赤泥中的微量元素成分 (mg/kg) [21-24]

Table 1-2 Trace element composition in red mud (mg/kg) [21-24]

元素	Sc	Ga	Tm	Yb	Lu	Y	Dy	Mn
含量	71.3 ~ 136	60-80	1 ~ 2	8 ~ 11	1 ~ 2	60 ~ 120	17 ~ 22	85
元素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Ni
含量	308 ~ 309	604 ~ 627	40 ~ 57	203 ~ 217	29 ~ 41	4 ~ 6	3 ~ 5	31
元素	Ho	Er	Th	U	Cr	Zr	V	Zn
含量	3 ~ 5	11 ~ 14	20 ~ 30	50 ~ 60	497	1230	730	20

1.3 赤泥中铁资源回收研究现状

赤泥是氧化铝生产过程中排放的一种强碱性固体废弃物^[57]，当前我国赤泥年排放量已超过 1 亿吨，但综合利用率极低，主要以筑坝堆存的方式处置，但赤泥中含有大量的钠离子，长时间堆存会渗入地下并使周边环境及地下水碱化，从而造成不可修复的破坏^[12]。因此，对其进行合理处置至关重要。为了更好阐述赤泥综合利用的研究历程，本文在 Web of Science 核心合集数据库中检索关键词“red mud”，发文时间段为 2004-2024 年，检索得到 5556 篇相关文献；同样在中国知网文献库中检索关键词“赤泥”，发文时间段为 2004-2024 年，检索得到 5800 篇相关文献。然后统计年度发文情况，并利用可视化工具 VOSviewer 了解赤泥处理与利用领域的发展态势。图 1-2(a)显示每年中英文发文量呈现逐年上升的趋势，近几年逐渐成为研究热点。图 1-2(b)为赤泥相关研究的关键词共现网络，目前赤泥资源化利用途径主要包括制备建筑材料^[58-60]、环境治理以^[61-66]及提取其中有价金属元素等方面^[67-68]。

赤泥中含有丰富的铁、钛、钪、稀土等有价金属^[69]，在矿产资源日益匮乏的条件下，从赤泥中回收有价金属，不仅可以解决赤泥的污染问题，还能实现资源重复利用，创造巨大的经济价值^[70-71]。尤其赤泥中铁的含量最高，通常在 30%以上，主要以赤铁矿的形式存在^[72]。若能高效回收赤泥中的铁资源，可大幅降低我国钢铁行业对国外矿产资源的依赖程度，同时可促进国内经济循环。目前，赤泥提铁的主要技术有物理选矿和湿法冶金（酸浸提铁，水热还原提铁，电解法提铁）和火法冶金（还原-磁选法）^[73]。

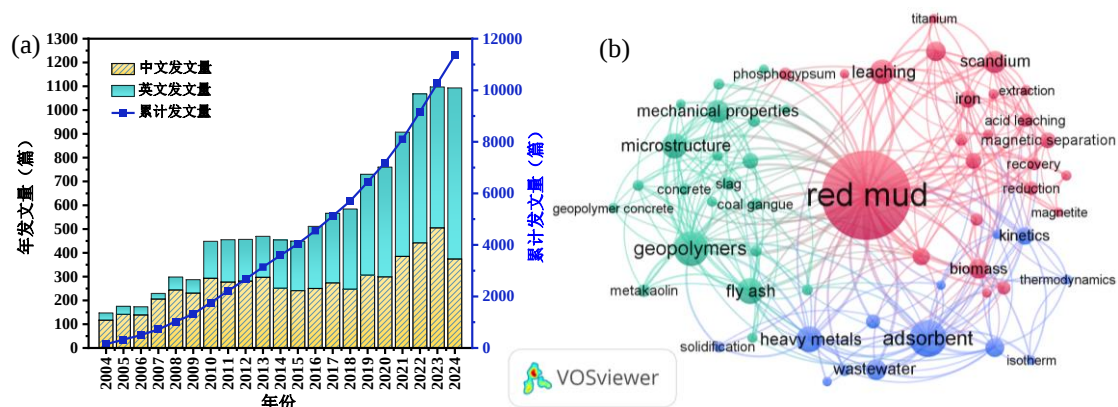


图 1-2 (a) 2004-2024 年以“赤泥”(“red mud”)为关键词的中外文发文章,

(b) 2004-2024 年赤泥相关研究的关键词共现网络

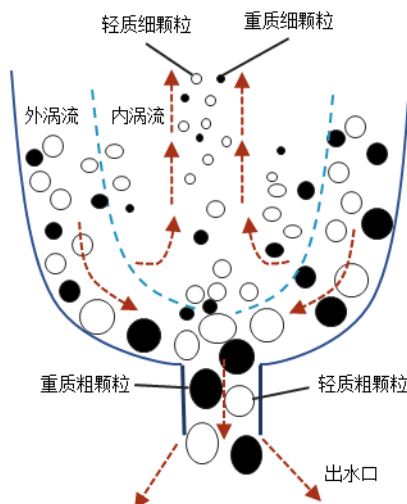
Figure 1-2 (a) The number of Chinese and foreign articles published with the keyword “red mud” from 2004 to 2024.

(b) The keyword co-occurrence network of red mud related research from 2004 to 2024.

1.3.1 物理法回收铁

物理选铁是根据赤泥中矿物的物理性能差异,采用选矿的方法将铁与其他矿物分离富集的过程。物理法包括直接磁选法和重选法,该法操作简单,投资成本低且污染小,但由于赤泥粒度颗粒较细,颗粒间相互团聚包覆严重等特点,导致物理方法的分选效率低下,得到的铁精矿的品位不高。Liu^[74]针对赤泥脱泥分级过程中底流夹带细颗粒导致精矿回收率低的问题,提出了一种抛物型水力旋流器(如图 1-3 所示)。结果表明,抛物型旋流器具有明显的脱泥效果,即下流中 $-5\mu\text{m}$ 颗粒的含量从 46.5%降低到 19.2%,脱泥效率达到 58.7%。水力旋流器对 Fe_2O_3 有一定的富集作用,即下流铁品位由 26.75 wt.%提高到 36.0 wt.%,总铁回收率可达 36.6%,但回收率明显也比较低。

物理选铁通常能耗低、污染小,但所得铁精矿品位较低、回收效果较差,难以直接用于工业炼铁。由于含铁矿物与细脉石矿物具有相似的物理性质,用传统的物理方法很难将其分离,一些学者采用了高梯度超导磁选等更先进的技术对其进行分离,但成本较高。

图 1-3 抛物线旋流器示意图^[74]Figure 1-3 Schematic diagram of a parabolic cyclone^[74]

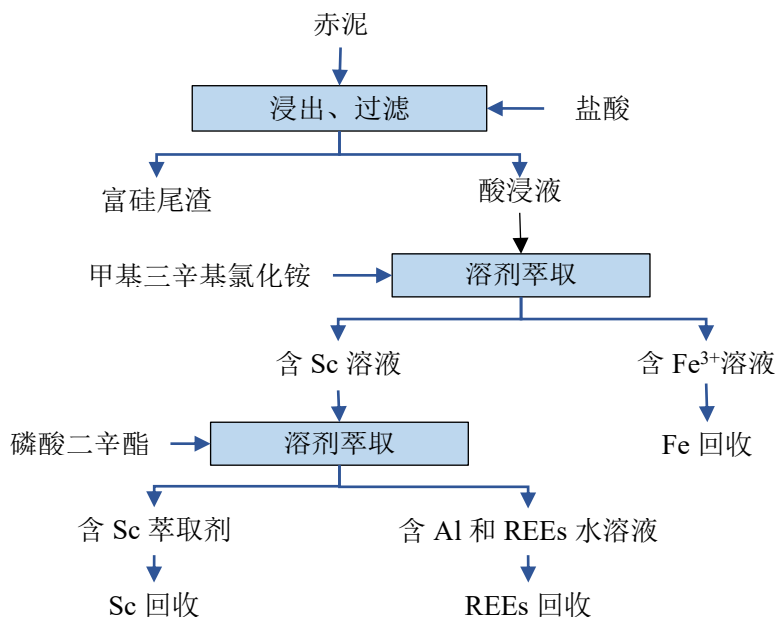
1.3.2 湿法回收铁

1.3.2.1 酸浸法提铁

酸浸法提铁过程如图 1-4 所示。目前，所用的酸主要为草酸、盐酸、硫酸、磷酸、硝酸；其中，草酸提取赤泥中铁的研究在当前的酸浸法研究中占比较大^[75]。

Zhang 等^[76]通过酸浸-配位-溶剂萃取从赤泥中选择性回收铁和稀土元素，如图 1-4 所示。Fe, Al, Ti, Sc, La, Ce, Nd 和 Y 的浸出效率分别可达到 95.9%，82.1%，68.3%，93.3%，82.3%，96.9%，98.3%和 95.6%。Verma 等^[77]将草酸氢钾 (KHC_2O_4)、四草酸钾 ($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 三种草酸盐试剂酸浸提取澳大利亚赤泥中铝、铁。研究表明，在 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度为 0.5 M 时，2 h 内可萃取出 90%以上的铝和铁。Yang 等^[78]通过草酸浸出赤泥中的铁，并在浸出前用稀盐酸洗涤，结果表明，在室温下以 2:1 mL/g 的 L/S 比用 3 mol/L HCl 洗涤 1 h 后，浸出渣中草酸的损失从约 17% 降低到不到 1%。在水洗赤泥/草酸/硫酸的质量比为 3:3:2，L/S 比为 16:1 mL/g，95 °C 下浸出 1.5 h，浸出渣中铁的浸出率为 94.15%

综上所述，酸浸法提铁时浸出率高且能同时浸出多种金属。但由于赤泥呈强碱性，采用酸浸法需消耗大量酸，产生大量酸性废液废渣，加大投资成本，不利于工业化生产。

图 1-4 酸浸法提铁和稀土元素流程图^[76]Figure 1-4 Flow chart of iron and rare earth elements extraction by acid leaching method^[76]

1.3.2.2 水热还原提铁

水热还原法是通过改变反应条件降低溶液体系的氧化还原电势，将高铁赤泥中的弱磁性铁矿物转化为磁铁矿，然后磁选将其回收。其提铁流程如图 1-5 所示。

Wang 等^[79]采用“高压水热还原法”，以淀粉为还原剂，在碱性水热体系中一步分离回收高铁赤泥中的钠、铝、铁。结果表明：淀粉在碱性水热条件下降解形成强还原体系，其中 Fe_2O_3 先部分溶解还原生成 $\text{Fe}[\text{OH}]^+$ ， $\text{Fe}[\text{OH}]^+$ 再与 Fe_2O_3 反应生成 Fe_3O_4 ；在温度为 260°C 、C/S（钙硅比）为 3.5、 Na_2O 浓度为 250 g/L 、W 高铁赤泥/W 淀粉 = 10、磁场强度为 1800 Gs 的条件下，铁还原率为 98.46%，TFe 品位为 65.75 wt.%。Zhou 等^[80]研究了水热氢还原处理高铁赤泥的工艺，结果表明：经 270°C 水热氢还原， H_2 :赤泥值为 $0.085\text{ mol}/20\text{ g}$ ，还原 60 min 后，氧化铝相对回收率可达 95.40%，残渣中 TFe 品位可富集至 55.85 wt.%。Pasechnik 等^[81]通过水热还原回收赤泥中的铁，加入石灰和 FeSO_4 的消化过程中 Al_2O_3 的产率达到 75.4% 以上。磁铁矿的形成涉及由 FeSO_4 产生的亚铁离子与从赤泥中赤铁矿溶解的亚铁离子之间的相互作用，以及在反复消化过程中由初始 RM 中的离子还原剂还原赤铁矿。以 $\text{Fe}(\text{II})/\text{TFe}$ 摩尔比为 0.17 的拜耳溶出，赤铁矿向磁铁矿的转化率达到 52%。Yu 等^[82]通过水热反应从赤泥中浸出 Fe 和 Al 元素，然后通

过铁粉将浸出液中的 Fe(III) 还原为 Fe(II) ，再进行沉淀分离。从 RM 中提取出 90% 以上的 Fe 和 Al，Fe 和 Al 的纯度分别为 95% 和 45% 左右。

水热还原法中 Fe_2O_3 转化率高、能耗低、工艺流程短，但铁矿物还原过程需要添加大量的还原剂，并在还原过程中产生氢气，同时残留在铝酸钠溶液中的杂质离子会对后续铝酸钠溶液晶种分解产生不利影响。

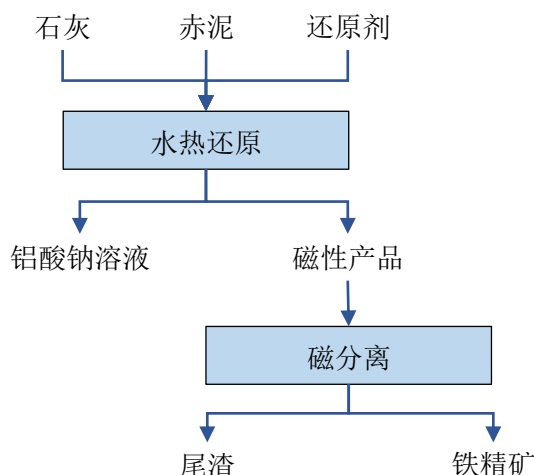


图 1-5 水热还原法工艺流程图

Figure 1-5 Hydrothermal reduction process flow diagram

1.3.2.3 碱性电解法提铁

碱性电解法是利用电解槽在碱性条件下将赤泥中的氧化铁还原成零价铁，电解装置如图 1-6 所示。MAIHATCHI 等^[83]探讨了在 110°C 的强碱性介质中利用赤泥生产电解铁的可行性，在搅拌电化学电池中以恒定电流对悬浮在 12.5 mol/L NaOH 电解液中的赤泥进行了铁电沉积试验。结果表明，在电流密度达到 1000 A/m² 时，赤铁矿可被还原成铁，铁精矿品位可达 90 wt.%，回收率仅为 20.5%。由于此工艺中阴极上极易吸附赤泥中的斜晶石和钙钛矿等杂质，导致赤铁矿还原效率较低。KOUTSOUPA S^[84]也用了电解法回收赤泥中的铁，在 130°C 下，赤泥浓度为 10%，NaOH 浓度为 50 wt% 条件下，法拉第效率达到 71.58%，但同样因为阴极被赤泥中的电活性赤铁矿颗粒和非电活性颗粒（如水铝石、斜铁矿、方解石、氢榴石、钙钛矿、三水铝石、勃姆石和锐钛矿）覆盖，导致阴极上的电流分布不均匀，从而影响赤铁矿还原效率。

碱性电解法所需还原温度低，但反应需消耗并产生大量碱性废液，且电极易

受赤泥中的非电活性杂质影响，导致铁还原率及回收率较低，不利于工业生产。

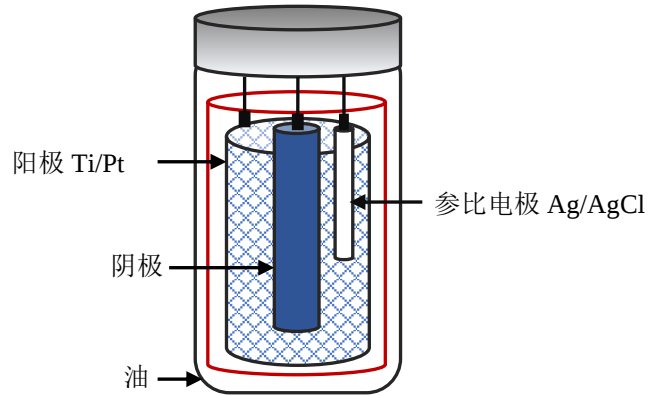


图 1-6 赤泥电解装置图^[83]

Figure 1-6 Red mud electrolysis plant diagram^[83]

1.3.3 火法冶金提铁

火法冶金的基本提铁过程如图 1-7 所示，通过在赤泥中添加还原剂（煤基还原剂、气体还原剂、生物质还原剂），经焙烧处理，使赤泥中磁性较弱的赤铁矿还原成为磁性较强的磁铁矿或者金属铁，然后用弱磁选的方法回收赤泥中的铁。

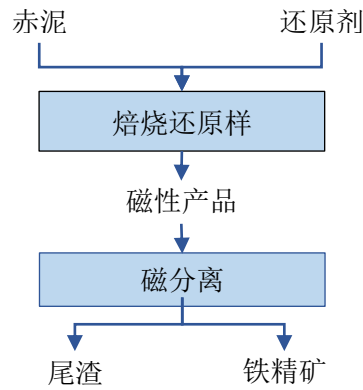


图 1-7 还原焙烧—磁选法提铁流程图

Figure 1-7 Flow chart of iron extraction by reduction roasting-magnetic separation method

1.3.3.1 碳热还原-磁选法

碳热还原法利用焦炭、煤粉、煤矸石、石墨、生物质等还原剂，在高温还原气氛条件下将赤泥中的弱磁铁氧化物还原成强磁性 Fe_3O_4 或 Fe^0 ，同时产出无磁性尾渣或熔渣。表 1-3 总结了部分碳热还原条件及铁精矿回收效率。Jin 等^[85]将

煤矸石和赤泥共同焙烧分离回收铁，原赤铁矿铁品位为 47.7 wt.%，在 550°C 下焙烧 50 min，经磁选可获得 TFe 含量 57.3%、铁回收率 65.2% 的铁精矿，但此条件下精矿 TFe 品位仅提升了 10.2 wt.%，说明对于该温度条件下回收磁铁矿仅适用于高铁赤泥。因此，在较低温度下，碳热还原难于将铁铝等其他矿物分离。由此，传统碳热还原法主要以高温还原为主。Wan 等^[86]通过还原温度、还原时间、C/Fe 质量比、高锰铁添加量等多种试验研究了高锰铁矿对高铁赤泥直接还原工艺的影响，实验流程及装置如图 1-8 所示。结果表明，在 1150°C、150 min、C/Fe 质量比为 2.0 的条件下，直接还原高铁赤泥的金属化率达到 84.07%。通过与 60% 高锰铁矿协同还原，金属化率提高到 93.52%。Xiao 等^[87]从 TFe 含量为 31.1 wt% 的赤泥中提取铁。试验结果表明，氧化钙添加量 20 wt%，焦炭添加量 25 wt%，在 1100°C 下还原 45 min，磨矿细度 90% < 0.04 mm，磁场强度为 0.24 T 的条件下，可获得 TFe 含量为 81.2 wt%、铁回收率为 93.0% 的铁精矿。

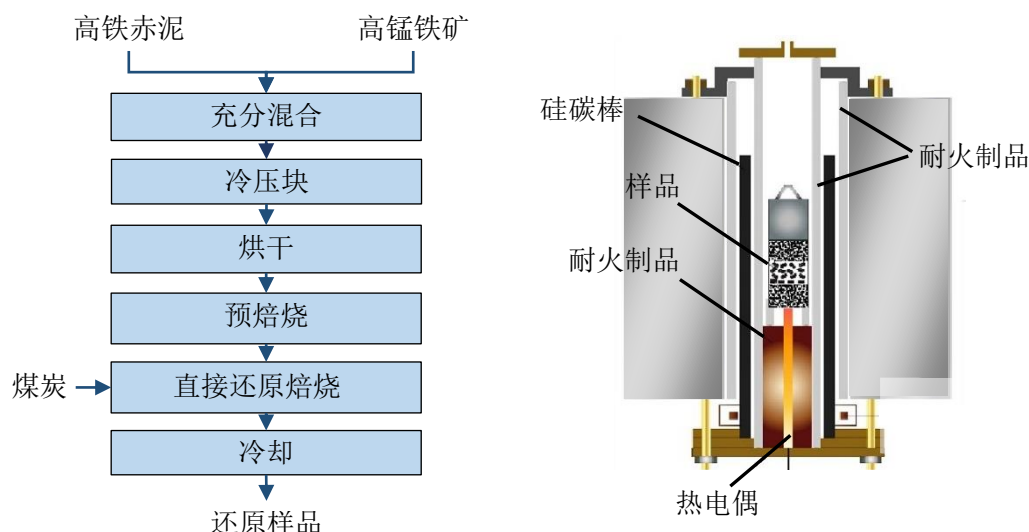


图 1-8 高锰铁矿和碳共还原赤泥流程及装置图^[86]

Figure 1-8 High manganese iron ore and carbon co-reduction of red mud process and device diagram

有研究显示，在传统碳热还原基础上加入碱金属盐可提高赤泥中铁回收率^[88]。Habibi 等^[89]在温度为 1350°C、煤/赤泥比为 3、纯碱/赤泥比为 0.2 的条件下焙烧 120 min，磁选精矿中铁的回收率为 91%，Fe 含量为 81%，而大约 90% 的 Ti 和 Al 以及 80% 的 REE 保留在非磁性产品中。Zinoveev 等^[90]添加 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 进行还原焙烧，当 Na_2CO_3 添加量为 17.1%、焙烧温度为 1300°C、焙烧时间为 180

min 时, 磁选后铁回收率为 77.3%, 铁精矿品位为 72.1 wt.%; 当 K_2CO_3 添加量为 22.0%, 焙烧温度为 1250°C, 焙烧时间为 180 min 时, 铁回收率可达 92.4%, 铁精矿品位为 70.8 wt.%。

以上研究表明, 传统碳热还原焙烧所获得的铁精矿品位和回收率普遍较高, 但大部分碳热还原都在高温下进行, 存在较高能耗、成本以及污染。因此一些学者也研究了微波加热还原技术, 该技术能够快速在反应物料内部产生热量, 具有能耗低、反应速度快等优势^[91-93]。Agrawal^[91]以木炭作为还原剂, 在约 900°C 下微波还原 10 min, 铁精矿品位达 52 wt.%, 回收率可达 98.7%。SAMOUHOS^[93]以褐煤作为还原剂, 在约 1000°C 下微波还原 12 min, 铁精矿品位达 35.1 wt.%, 金属化率达 69.3%。虽然微波还原技术可有效降低还原过程中的能耗, 但所得铁精矿品位相对较低, 且所用还原剂和添加剂均需要较强介电性能, 同时其设备成本高, 微波源的使用寿命有限, 难以有效实现工业循环生产, 倘若能有效解决上述问题, 该工艺将具有广阔的应用前景^[20]。

1.3.3.2 气基还原焙烧-磁选法

上述碳热还原方法, 主要使用固体还原剂进行还原试验, 其反应时间长、还原效率低, 且大部分属于高温还原。因此, 部分研究采用气基还原法, 通过使用 CH_4 、 CO 、 H_2 等气态还原剂, 增大赤泥与还原剂的有效接触面积, 实现赤泥中铁矿物快速、高效还原。表 1-4 总结了部分气基还原赤泥的条件。

Liu 等^[94]采用悬浮磁化焙烧-弱磁选工艺提取高铁赤泥中的铁。结果表明, 在还原温度 540°C, 总气体流量 500 mL/min, CO 浓度 30% 的条件下还原 15 min, 还原样品在 87.54 kA/m 的磁场强度下进行弱磁选, 获得的铁精矿品位为 56.4 wt.%、铁回收率为 88.5%, 说明气基还原-弱磁选可实现赤泥中铁矿物的高效回收。Yuan 等^[95]以 CO 和 H_2 为还原剂, 采用悬浮磁化焙烧 (SMR) 回收高铁赤泥中的铁, 在最佳条件下焙烧后赤泥中磁铁矿含量从 0.75% 提高到 89.91%。铁精矿中铁的回收率和品位分别为 95.2 wt.% 和 55.5 wt.%, 在最佳条件下精矿中主要为磁铁矿和磁赤铁矿, 但精矿中仍存在 Si、Na、Ti 和 Al。Yu 等^[96]采用悬浮磁化焙烧后磁选工艺从高铁赤泥中回收铁, 在焙烧温度 560°C, 反应时间为 15 min, CO 浓度为 30%, 总气体流量为 500 mL/min 的条件下制备铁精矿, 铁回收率达到 89.3%。但部分赤铁矿或针铁矿转变为 $Fe-Al$ 尖晶石相 ($Fe(Al, Fe)_2O_4$) 进入

铁精矿，导致铁精矿中的铝含量升高，不利于后续实际应用，因此，需要进一步研究以降低铁精矿中的铝含量。

以上气基还原赤泥提铁的研究对象均为高铁赤泥，在较低温度下即可还原为磁铁矿，但精矿中仍存在部分铝元素。而对于低铁含量赤泥，应用低温气基还原法的效果则相对较差。例如 An 等^[97]研究了一种基于流化床 CO 还原的赤泥高效清洁利用技术，在最佳条件：温度 800℃、CO 浓度 85%、还原时间 30 min 时，氧化铁的还原顺序为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ ，金属化率为 68.1%，精矿 TFe 品位仅为 44.2 wt.%。因此，也有相关研究应用低铁赤泥进行碱性气基还原，PILLA 等^[98]将赤泥与 20 wt% NaOH 混合，以 H_2 作为还原气，在 600℃ 下还原 120 min，铁精矿回收率达 74.4 %，品位为 63.6 wt.%。此外，也有相关研究采用高温还原低铁赤泥，以提高精矿 TFe 品位，JOVIČEVIĆ-KLUG 等^[99]将氢等离子体与赤泥在电弧熔炼炉中进行高温熔融还原，还原机理如图 1-9 所示，在 1850℃ 下还原 10 min，精矿 TFe 品位可达 95 wt.%。由此可见，对于低铁赤泥，采用常规还原方式难以实现铁的高效回收，仍需引入额外添加剂或采用高温还原才能保证硅铝矿物的分离。

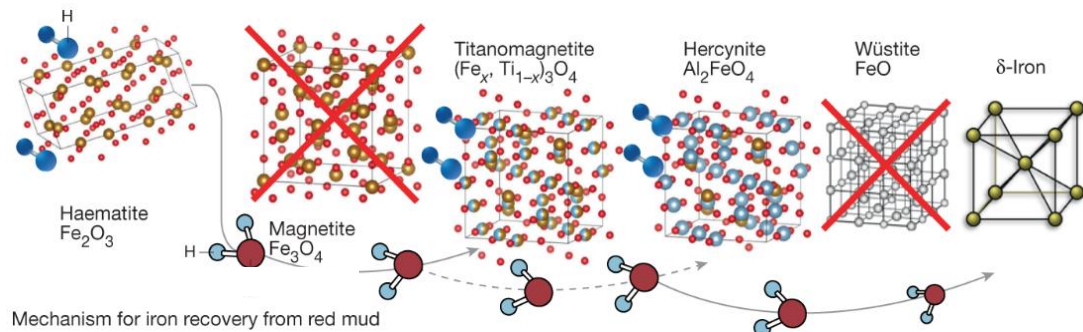


图 1-9 氢等离子体还原赤泥的化学机制^[99]

Figure 1-9 Chemical mechanism of hydrogen plasma reduction of RM^[99]

表 1-3 碳热还原赤泥提铁条件汇总

Table 1-3 Summary of conditions for iron extraction from carbothermally reduced red mud

还原方法	赤泥中铁品位 (wt.%)	设备	还原条件				回收率 (%)	精矿品位 (wt.%)	铁品位提升量 (wt.%)	参考文献
			还原材料	添加剂	还原温度 (°C)	还原时间 (min)				
碳热还原	47.7	马弗炉	煤矸石	-	550	50	65.2	57.3	10.2	[85]
碳热还原	47.8	马弗炉	煤矸石	-	850	30	70.1	59.8	12	[100]
碳热还原	21.6	马弗炉	粉煤灰	-	900	60	51.5	54.1	32.5	[101]
碳热还原	33.5	马弗炉	C	-	1000	50	87	49	15.5	[92]
碳热还原	58.5	马弗炉	焦炭	-	1600	120	93.6	99.6	41.1	[102]
碱性碳热还原	16.2	管式炉	废罐衬中 C	NaF, Na ₃ AlF ₆	800	60	66.9	74.9	58.7	[103]
碱性碳热还原	35.6	马弗炉	煤粉	磷石膏和碳酸钠	1100	75	87.5	89	53.4	[104]
碱性碳热还原	31.1	马弗炉	焦炭	CaO	1100	45	92.8	81.1	50	[87]
碱性碳热还原	35.8	马弗炉	Coal	Na ₂ SO ₄	1150	60	90.1	76.7	40.9	[88]
碱性碳热还原	赤泥 (27.5%) + 高炉 粉尘 (31.9%)	马弗炉	煤粉	Ca(OH) ₂	1260	75	90.3	92.0	64.5	[105]
碱性碳热还原		中频感应炉	秸秆炭	CaF	1400	20	99.7	93.5	54.8	[25]
微波碳热还原	34	微波炉	木炭	-	900	10	98.7	52	18	[91]
微波碳热还原	33.5	微波炉	C	-	1000	10	88	47	13.5	[92]
微波碳热还原	30.2	微波炉	褐煤	-	1000	12	-	35.1	5.3	[93]

表 1-4 气基还原赤泥提铁条件汇总表

Table 1-4 Summary of Iron Extraction Conditions for Gas-Based Reduced Red Mud

还原方法	赤泥中铁品位 (wt.%)	设备	还原条件				回收率 (%)	精矿品位 (wt.%)	铁品位提升量 (wt.%)	参考文献
			还原剂	添加剂	还原温度 (°C)	还原时间 (min)				
悬浮磁化焙烧	47.7	悬浮加热炉	CO, H ₂	-	520	-	95.2	55.5	7.8	[95]
悬浮磁化焙烧	46.9	立式管式炉	CO	-	540	15	88.5	56.4	9.5	[94]
悬浮磁化焙烧	46.9	立式管式炉	CO	-	560	15	89.3	55.4	8.5	[96]
碱性气基还原	27.1	管式炉	H ₂	NaOH	600	120	74.4	63.6	36.5	[98]
流化床气基还原	35.5	立式管式炉	CO	-	800	30	-	44.2	8.7	[97]
氢等离子体还原	26.9	电弧熔炼炉	氢等离子体	CaO	1850	10	63	95	58.1	[99]

1.4 研究目的与内容

1.4.1 研究目的及意义

当今，自然资源日渐匮乏，固废资源回收利用成为重要发展途径，拜耳法赤泥含铁量丰富，加之我国农林固体废弃物产量极高。因此，将赤泥-生物质两大废弃物协同处置可实现固废的减量化和高值化利用，具有较高的经济价值和环境效益，符合我国可持续发展战略。另外，常规赤泥回收铁的方式以高温还原焙烧为主，能耗和成本较高；而生物质低温热解产气充分还原赤泥中氧化铁，可有效节约热能资源和减少尾气排放。本课题的研究目的主要包括以下三点：

（1）通过低温和中高温两种条件下生物质解热还原赤泥试验，探究赤泥中氧化铁还原规律，并确定两个温度阶段的最佳还原条件。

（2）通过磁选分离试验确定最佳磨矿细度和磁力分选条件。

（3）通过多种表征分析探明热解还原-磁选机理，包括还原制度及磁选分离条件对铁回收率和精矿 TFe 品位的影响，以及赤泥形貌变化、物相转变和分布情况。为赤泥提铁的实际应用探索低成本、低能耗的资源化利用途径。

1.4.2 研究内容

本论文以山东铝业拜耳法赤泥为研究对象，采用“生物质热解还原-磁选”工艺，对铁资源进行回收。主要研究内容如下：

（1）赤泥理化性质分析、生物质热解分析及赤泥还原热力学研究。通过 XRF、XRD、粒度分析及 pH 检测确定拜耳法赤泥的矿物组成、粒度分布及酸碱度，确定赤泥中可回收的铁含量及其赋存形态。通过对还原材料进行 TG-MS 分析，了解还原材料在升温过程中的热解产气情况。利用 HSC Chemistry 6.0 软件模拟赤泥还原过程中可能出现的化学反应以及不同温度条件下的平衡组成分析。

（2）生物质低温热解还原赤泥氧化铁的研究。在低温（300 ~ 650℃）条件下分别进行赤泥-生物质的接触及非接触热解还原试验。探究还原材料、还原时间、还原温度、升温速率、物料配比等条件对铁精矿回收率及品位的影响。确定低温条件下的最佳还原制度及磁选条件。

（3）生物质及单质碳材料中高温热解还原赤泥氧化铁的研究。在中高温（700 ~ 1200℃）条件下分别进行赤泥-生物质/AC/GP 的接触和非接触热解还原试验。

探究还原材料、还原时间、还原温度、还原气氛等条件对回收率的影响。确定中高温条件下的最佳还原制度。

(4) 回收条件对铁回收率及品位的影响研究。根据还原实验结果,对最佳还原条件下的样品进行磁选分离,探究磁选强度、磨矿细度对铁精矿品位的影响。

(5) 赤泥热解还原-磁选机理研究。通过 XRD、SEM-EDS、TG-MS、金相显微镜分析赤泥在还原分选过程中的物相转变、形貌变化以及矿物分布情况。

1.4.3 研究技术路线

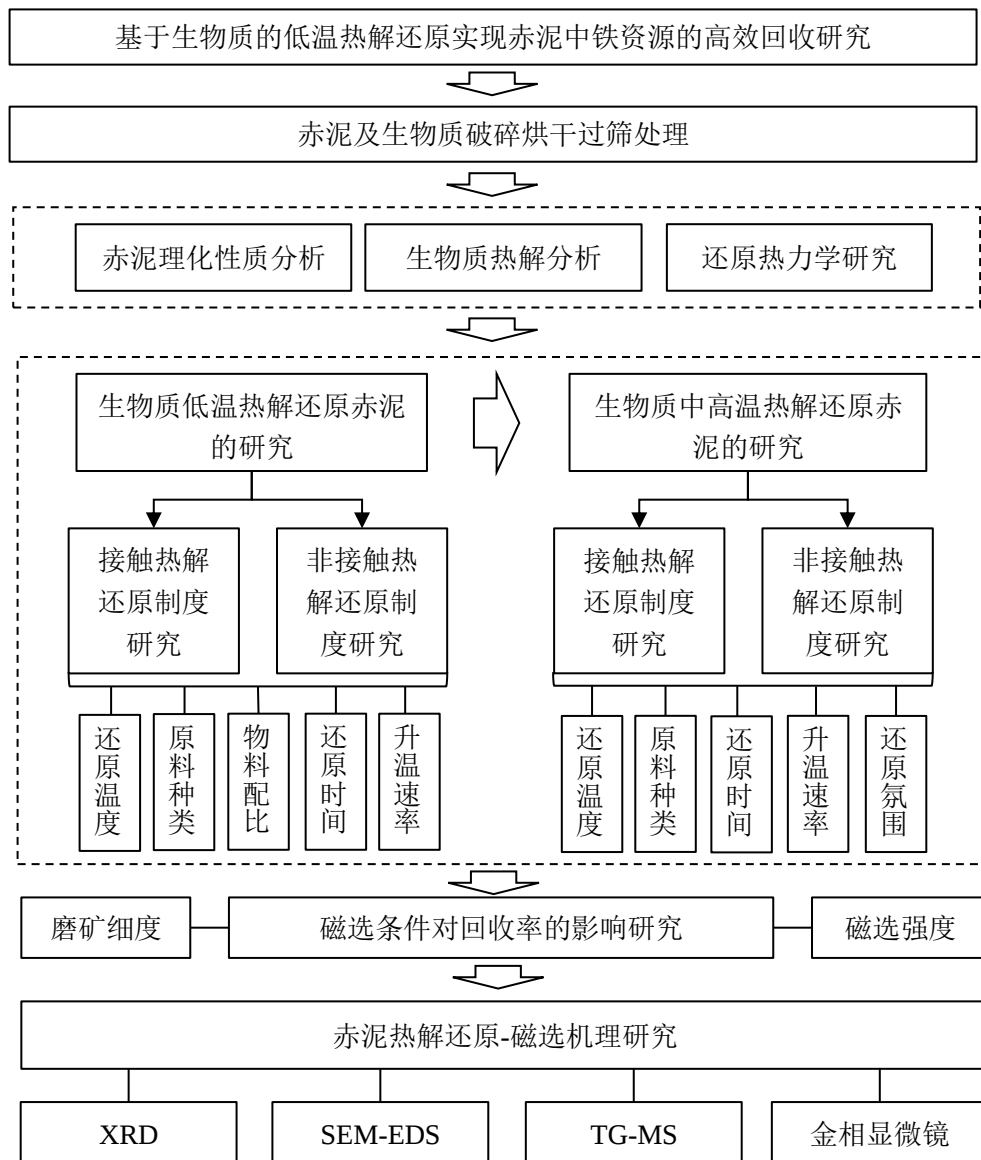


图 1-10 研究技术路线图

Figure 1-10 Research technology roadmap

第 2 章 原料性质、设备及研究方法

2.1 试验材料及性质

2.1.1 赤泥原料及其理化性质

赤泥取自山东铝业有限公司，其碱性较强，pH 10.4，实验前经过研磨干燥过筛处理。通过 XRF 分析获得赤泥化学成分如图 2-1 (a) 所示。该赤泥中主要含有 O、Fe、Al、Na、Si、Ti、Ca 等元素，其中 O 元素含量最高，达 37%，说明赤泥组分多以含氧化合物为主。其次为 Fe 元素，含量达 28.7%。赤泥的 XRD 图谱分析如图 2-1 (b) 所示，从图中可知，试验赤泥的成分较复杂，主要含有赤铁矿 (Fe_2O_3)、针铁矿 (FeOOH)、石英 (SiO_2)、氧化铝 (Al_2O_3) 等。

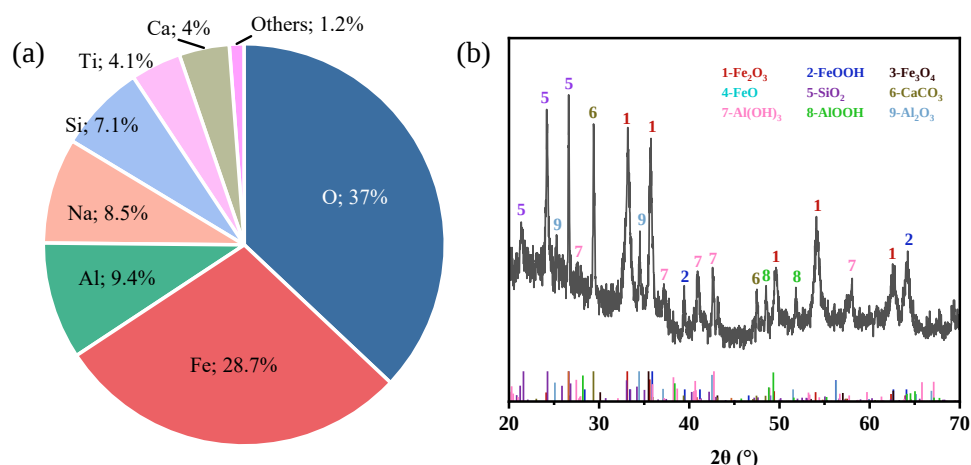


图 2-1 (a) 赤泥样品元素分布, (b) 赤泥样品的 XRD 图谱

Figure 2.1 (a) Elemental distribution of red mud samples, (b) XRD pattern of red mud samples

利用 100~2000 目套筛对赤泥进行筛分，其粒度分析结果如表 2-1 所示，由表 2-1 可知，赤泥样粒度较细，其中粒径 $<6.5\ \mu\text{m}$ 的占比达到 74.6%，但其总铁含量较低，仅为 26.0%。通过光学显微镜观察不同粒径的赤泥，其粒度分布及光学显微图像如图 2-2 所示，由图可看出，各粒度范围内赤泥中均可观察到石英、方解石、赤铁矿等矿物，且大多微细赤铁矿颗粒之间或赤铁矿与其它矿物颗粒之间相互团聚，或附着于其他大颗粒矿物之上。图 2-3 为赤泥的 SEM-EDS 图像分析，结果表明赤泥中矿物颗粒一般粒度较小，普遍在 $10\ \mu\text{m}$ 以下，且大多处于解

离状态，但矿物颗粒团聚严重。不同的微细矿物颗粒会团聚在一起，形成团聚体颗粒，如石英颗粒中含有赤铁矿、氧化铝颗粒等。通过对 Fe、Al 元素的表面扫描分析，发现 Fe 与 Al 相互作用密切，部分 Al 以同构置换的形式存在于针铁矿晶格中，形成铝针铁矿 $[Al_xFe_{(1-x)}]OH$ ($0 \leq x \leq 0.33$)，难以通过物理选矿法分离^[96]。

表 2-1 赤泥粒度分布及铁含量

Table 2-1 Particle size distribution and iron content of red mud			
筛孔 (目)	粒径 d (μm)	Wt (%)	W _{TFe} (%)
< 2000	< 6.5	74.6	26.0
1000 ~ 2000	6.5 ~ 13	7.6	30.9
500 ~ 1000	13 ~ 30	0.6	36.1
200 ~ 500	30 ~ 75	8.1	26.0
100 ~ 200	75 ~ 150	4.3	26.0
>100	> 150	4.8	22.6

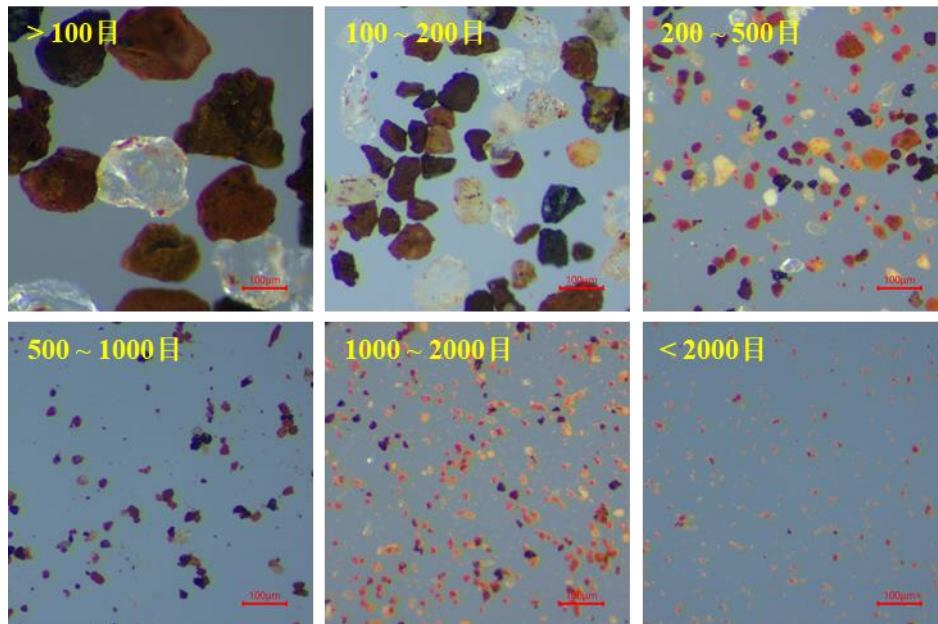


图 2-2 赤泥的粒度分布与光学显微图像

Figure 2-2 Particle size distribution of red mud with optical microscopy images

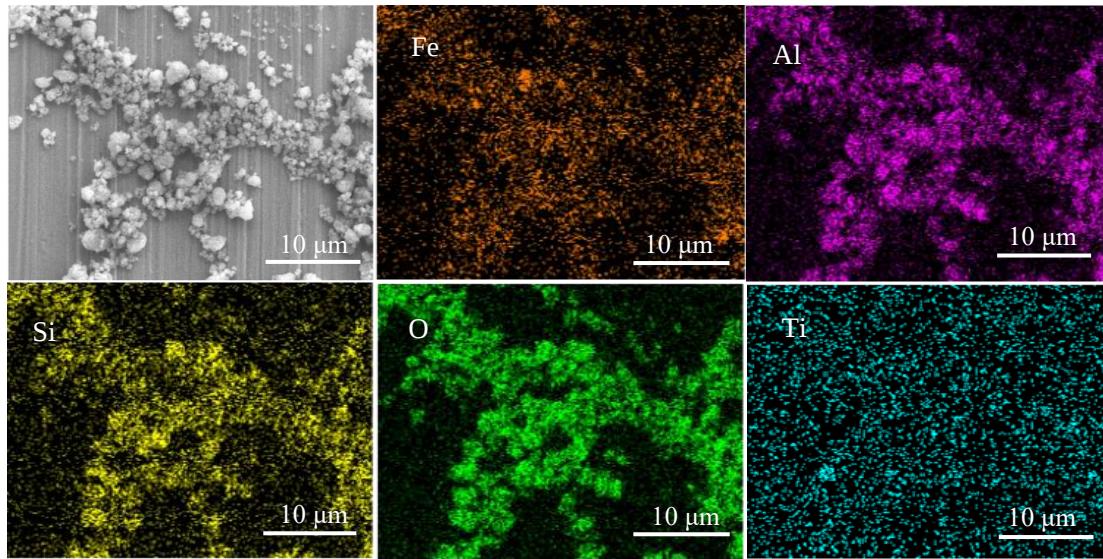


图 2-3 原赤泥的 SEM-EDS 分析结果

Figure 2-3 SEM-EDS analysis results of raw red mud

赤泥由于粒度较小,其表面积较大,对还原反应速率存在影响,因此采用 BET 分析了赤泥样的比表面积和孔隙,结果如图 2-4 所示。赤泥的多点 BET 比表面积较小,仅为 $15.4011 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由图 2-4 可知,赤泥的吸脱附曲线属于第二类吸附等温线,较低相对压力下,吸附量升高,曲线上凸,随相对压力升高至饱和蒸气压,吸附量迅速上升,但始终未达到饱和吸附容量,反映赤泥中存在一定量的介孔和大孔,但仍以微孔为主。此外,赤泥吸脱附曲线中没有明显饱和吸附平台,属于 H3 型回滞环,反映平板狭缝结构、裂缝和楔形结构等,侧面反应出赤泥颗粒间的团聚包裹情况。

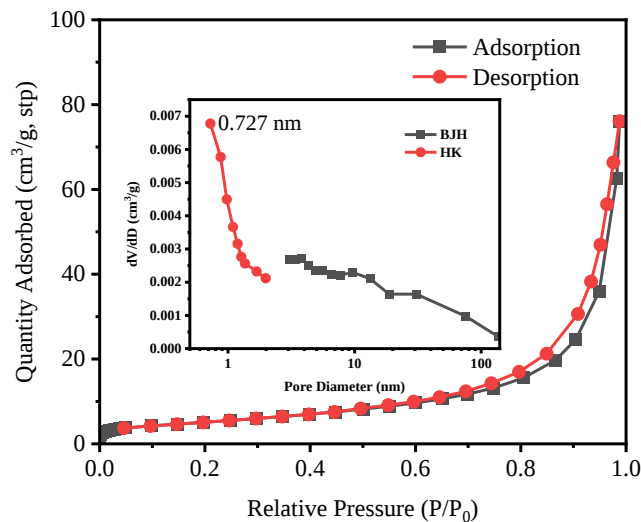


图 2-4 原赤泥的 BET 吸附测试结果

Figure 2-4 BET adsorption test results of raw red mud

2.1.2 还原材料及其理化性质

本研究主要考察还原气对赤铁矿还原的影响,故选择两种可热解产生还原气的生物质:小麦秸秆(WS)和稻壳(RH)和两种能气化产生还原气的材料:活性炭(AC)和石墨粉(GP)。小麦秸秆和稻壳产自江苏省连云港市,活性炭为福晨化工产品,石墨产自天津市登封化学试剂厂。所有还原材料均过 100 目筛网,并在 105 °C 温度下充分干燥。

为了解四种还原材料的热解行为,分别对 GP、AC、RH、WS 进行热重分析。四种还原材料随温度变化的重量损失如图 2-5 (a) 所示,GP 失重量最小,其次为 AC,四种还原材料的总失重率按大小顺序依次为:WS(72.1%)>RH(67.3%)>AC(16.9%)>GP(2.9%)。RH 和 WS 的热解情况大致可分为 3 个过程。第一阶段由室温到 200°C,该阶段的反应以生物质失去水分为主。第二阶段从 200 ~ 400°C, RH 的失重率 51.8%, WS 的失重率 51.1%,分别占总失重率的 77.0%, 70.9%,是生物质热解的主要阶段^[106],此时生物质会发生剧烈的热裂解反应,同时放出大量挥发分。400 ~ 800°C 时,WS 失重率高于 RH,由于 RH 中的碱金属比小麦秸秆中低,而一定量的碱/碱土金属,会促进生物质一次裂解产物的再次裂解^[107]。

图 2-5 (b) 是不同还原材料热解的 DTG 曲线。GP 和 AC 的失重速率没有明显波动,而 RH 和 WS 在 300~350°C 温度区间内存在最大失重速率,WS 挥发峰早于 RH,且失重速率大于 RH。挥发分释放峰值出现得越早,越有利于生物质热解^[108]。

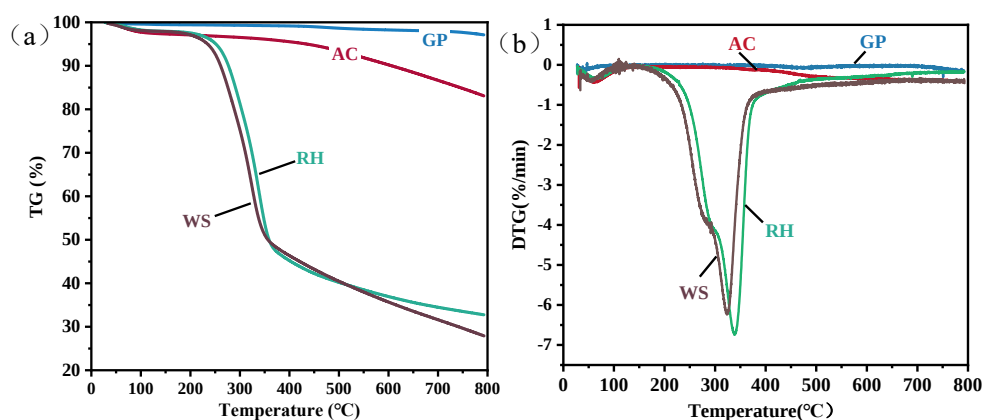


图 2-5 四种还原材料热重分析: (a) TG, (b) DTG 曲线

Figure 2-5 Comprehensive thermal analysis of four reductant feedstocks: (a) TG, (b) DTG curves

生物质的热解就是生物质的三种主要组分热解的复合过程^[109]。图 2-6 是 RH 和 WS 热解时主要还原气体产物 (CO、H₂、CH₄) 的释放强度随温度升高的变化曲线。RH 和 WS 的生物气离子强度峰值均在 300 ~ 400℃及 550 ~ 650 °C 区间出现。CO 释放强度: WS > RH, CH₄ 释放强度: RH > WS, H₂ 释放强度: RH > WS。由于 H₂、CH₄ 的释放强度比 CO 约低 10 ~ 100 倍, 通过计算三种还原气体总释放强度可得这两种还原材料的还原能力大小为: WS > RH。

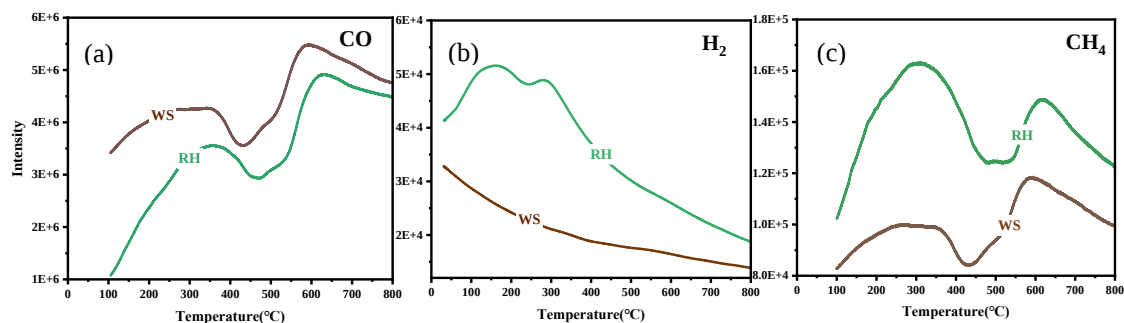


图 2-6 RH、WS 的气态产物热解曲线: (a) CO, (b) H₂, (c) CH₄

Figure 2-6 Pyrolysis curves of gaseous products of RH, WS: (a) CO, (b) H₂, (c) CH₄

2.2 主要试剂与仪器设备

2.2.1 主要试剂

试验所用试剂信息见表 2-2。

表 2-2 试验所用化学试剂

Table 2-2 Agents used in the test

药剂名称	分子式	纯度	厂家
盐酸	HCl	AR	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	H ₂ SO ₄	AR	国药集团化学试剂有限公司
磷酸	H ₃ PO ₄	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氟酸	HF	AR	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钠	Na ₂ CO ₃	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
三氯化铁	FeCl ₃	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
二苯胺磺酸钠	C ₁₂ H ₁₀ NSO ₃ Na	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
重铬酸钾	K ₂ Cr ₂ O ₇	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

2.2.2 试验仪器设备

试验所用仪器设备型号见表 2-3。

表 2-3 试验所用仪器设备型号

Table 2-3 Models of instrumentation used in the test

实验仪器	型号	生产厂家
箱式马弗炉	KSL-1200X-J	合肥科晶材料技术有限公司
管式马弗炉	MFLGKD206	芜湖科标仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9076A	上海精宏实验设备有限公司
真空干燥箱	DZF-6090	上海一恒科学仪器有限公司
智能一体磁选机	BYCXG-1A	石城县永盛环保机械制造有限公司
体视显微镜	ASV0870-3M2500	深圳市奥斯微光学仪器有限公司
立式行星式球磨机	LC-PBM-6L	力辰科技
电子天平	XB220A	普利赛斯
pH 计	pHSJ-3F	上海雷磁仪器厂
循环水式真空泵	予华 SHZ-D (III)	巩义市予华仪器有限责任公司
比表面积与孔径分析仪	ASAP 2460	麦克默瑞提克仪器有限公司
热重分析仪	SDT Q600	美国 TA 仪器公司
质谱仪	Thermo plus EV2	日本理学
扫描电镜	ZEISS Sigma 300	德国卡尔·蔡司股份公司
能谱仪	Oxford Xplore 30	牛津仪器科技有限公司
金相显微镜	DMI 8	徕卡显微系统贸易有限公司
X 射线衍射仪	XRD-6100	日本岛津
X 射线荧光光谱仪	RIGAKU ZSX Primus	日本理学

2.3 试验方法

2.3.1 样品制备

将赤泥和还原材料样品分别在 105℃下干燥 12 h，以去除表面水分。并将其

破碎分别过 100 目筛网后装袋备用。

2.3.2 热解还原试验

箱式炉还原：将赤泥及还原材料按一定比例放入坩埚内压紧加盖进行接触和非接触还原，并用铝箔密封，置于箱式炉中，以预先设定的升温程序进行一定时间的还原反应，恒温温度分为低温条件：300~650℃ 和中高温条件：700~1200℃。待恒温还原过程结束后，立即将样品去除放入真空干燥箱中抽真空冷却。赤泥和不同还原材料于箱式炉中进行接触和非接触还原过程如图 2-7 所示。

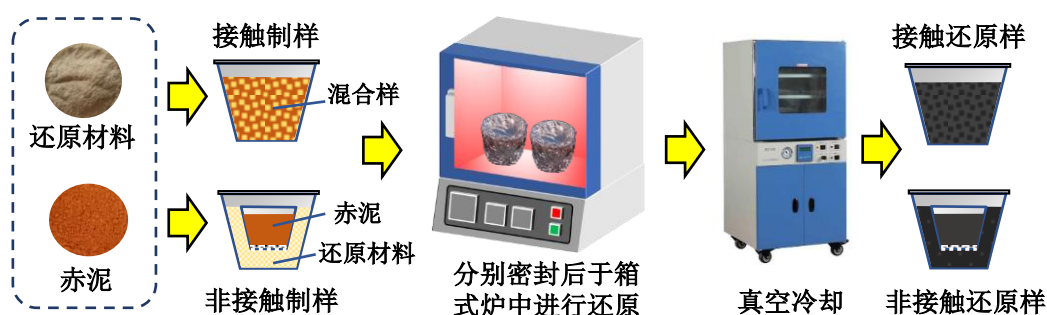


图 2-7 赤泥和还原材料于箱式炉中进行接触和非接触还原示意图

Figure 2-7 Schematic diagram of contact and non-contact reduction of red mud and reductant feedstock in a box furnace

管式炉 N_2 气氛下还原：将还原材料和赤泥按比例分装于不同瓷舟内，按顺序放入石英管中部并密封，调节参数后，通入 N_2 ，20 min 后启动设备。恒温温度设为中高温阶段：700~1200℃。还原过程结束后，待温度降至室温，关闭 N_2 阀门。赤泥和不同还原材料于管式炉中进行非接触还原过程如图 2-8 所示。

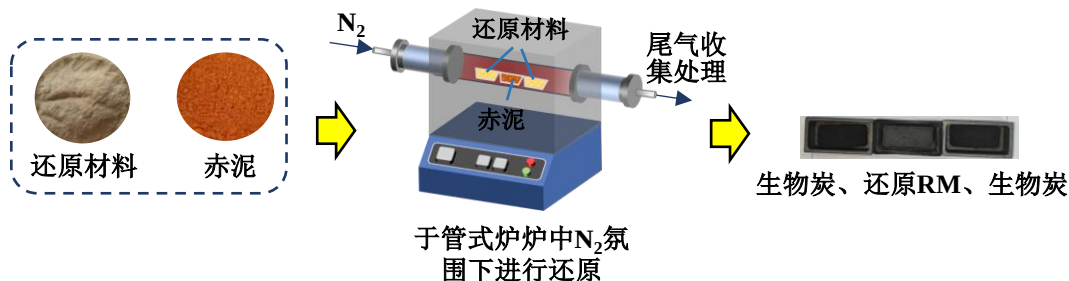


图 2-8 赤泥和还原材料于管式炉 N_2 中进行非接触还原示意图

Figure 2-8 Schematic diagram of non-contact reduction of red mud and reductant feedstock in tube furnace N_2

2.3.3 还原赤泥磁选分离试验

还原样品经球磨机磨细后，以 1 g/100 mL 的比例加入纯水中超声 5 min，提高颗粒间分散性，然后通过磁选机进行磁选，待出水中基本无杂质时，将尾水排出并冲净管底杂质，接着关闭激磁电源，冲洗出精矿，静止一段时间后，倒去上清液，将底部精矿置于 50℃真空烘箱中烘干。磁选分离试验流程如图 2-9 所示。

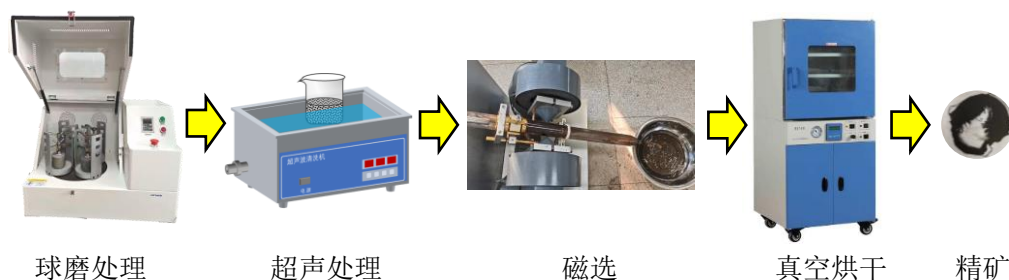


图 2-9 (a) 生物质-赤泥热解还原流程图, (b) 磁选流程图

Figure 2-9 Flow chart of biomass-red mud pyrolysis reduction, (b) Flow chart of magnetic separation

2.4 分析测试方法

2.4.1 热重-质谱分析

使用热重分析 (TG, TASDT Q600, 美国) 结合质谱分析 (MS, Thermo plus EV2, 日本理学) (TG-MS) 对生物质进行了热力学分析。将生物质样品置于支架中，在氩气环境下以 10 °C/min 的速度从 25°C 加热到 1200°C。记录生物质的重量损失和温度。

2.4.2 X 射线分析

采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, RIGAKU ZSX Primus, 日本理学) 分析原材料化学成分。用 X 射线衍射仪 (XRD, XRD-6100, 日本岛津) 对样品矿物相进行表征，测试条件：40 kV、100 mA、4 °/min、扫描范围 10°~70°。

2.4.3 微观结构分析

使用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Sigma 300, 德国) 和能谱仪 (EDS, Oxford Xplore 30, 英国) 观察样品微观结构和微区元素分布。使用金相显微镜

(DMI 8, 徕卡显微系统) 对样品微观结构进行分析。

2.4.4 总铁含量测定

采用三氯化钛还原重铬酸钾滴定法 (GB/T 6730.65-2009) 测定还原样和精矿中的总铁含量, 即铁品位, 公式如 (2-1) 所示。铁回收率按公式 (2-2) 计算, 即磁性精矿中的总铁相对于原料中总铁的百分比:

$$\omega_{TFe} = \frac{c \times (V - V_0) \times 55.85}{m \times 1000} \times 100 \quad (2-1)$$

$$\varepsilon_{TFe} = \frac{m_1 \omega_{1(TFe)}}{m_0 \omega_{0(TFe)}} \quad (2-2)$$

式中: ω_{TFe} 为总铁含量 (wt.%); c 为重铬酸钾标准滴定溶液浓度 (mol/L); V 为滴定试料溶液消耗重铬酸钾标准滴定溶液体积 (mL); V_0 为滴定空白试验溶液消耗重铬酸钾标准滴定溶液体积 (mL); m 为试料的质量 (g); 55.85 为铁的摩尔质量 (g/mol); ε_{TFe} 为铁回收率 (%); m_1 为磁性精矿的质量 (g); $\omega_{1(TFe)}$ 为精矿中总铁的质量分数 (wt.%); m_0 为磁选混样的质量 (g); $\omega_{0(TFe)}$ 为初始混合物中总铁的质量分数 (wt.%)。

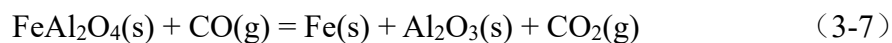
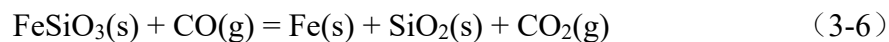
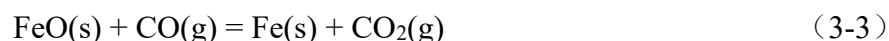
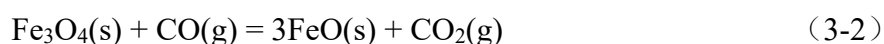
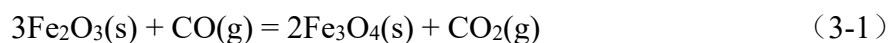
第3章 生物质低温热解还原赤泥的研究

上一章对赤泥的物理化学特性以及还原材料性质分析,本章针对生物质热解产物还原赤泥中氧化铁进行热力学和平衡组成分析。并在此理论上探究低温条件下(300~650℃),不同还原材料(GP、AC、RH、WS)、不同还原制度(还原温度、还原时间、升温速率、物料配比),以及磁选条件(磨矿细度、磁场强度)对赤泥中铁回收的影响。

3.1 理论分析

3.1.1 赤泥中氧化铁还原热力学研究

赤泥中的铁主要以赤铁矿(Fe_2O_3)和针铁矿(FeOOH)的形式存在。在大于300℃的温度下,针铁矿中的结晶水被去除,从而形成赤铁矿。在还原条件下,赤铁矿可还原成磁铁矿、氧化亚铁和单质铁。生物质经过热解后产生 CO 、 H_2 、 CH_4 及C(生物炭)。赤泥与 CO 反应过程中主要可能发生的化学反应方程式为(3-1)~(3-7)。利用HSC Chemistry 6.0软件计算上述反应的标准吉布斯自由能 ΔG 与温度 T 的关系如图3-1(a)所示。



由图可知,反应(3-1)的 ΔG 始终小于0,且与温度呈负相关关系,说明 Fe_2O_3 在较低的温度下即可自发向 Fe_3O_4 转化。反应(3-2)的 ΔG 与 T 同样呈负相关关系,当温度大于623.07℃时, Fe_3O_4 才开始向 FeO 自发进行,而反应(3-3)是向金属铁的方向进行, ΔG 与温度呈正相关关系,说明该反应不可自发进行。反应(3-4)和(3-5)的 ΔG 始终小于0,说明 FeO 极易与 SiO_2 和 Al_2O_3 反应形成铁橄榄石和铁铝尖晶石。结合反应(3-6)和(3-7)的 ΔG 与温度呈正相

关系，且始终大于 0，说明 CO 难以单独还原铁橄榄石和铁尖晶石。

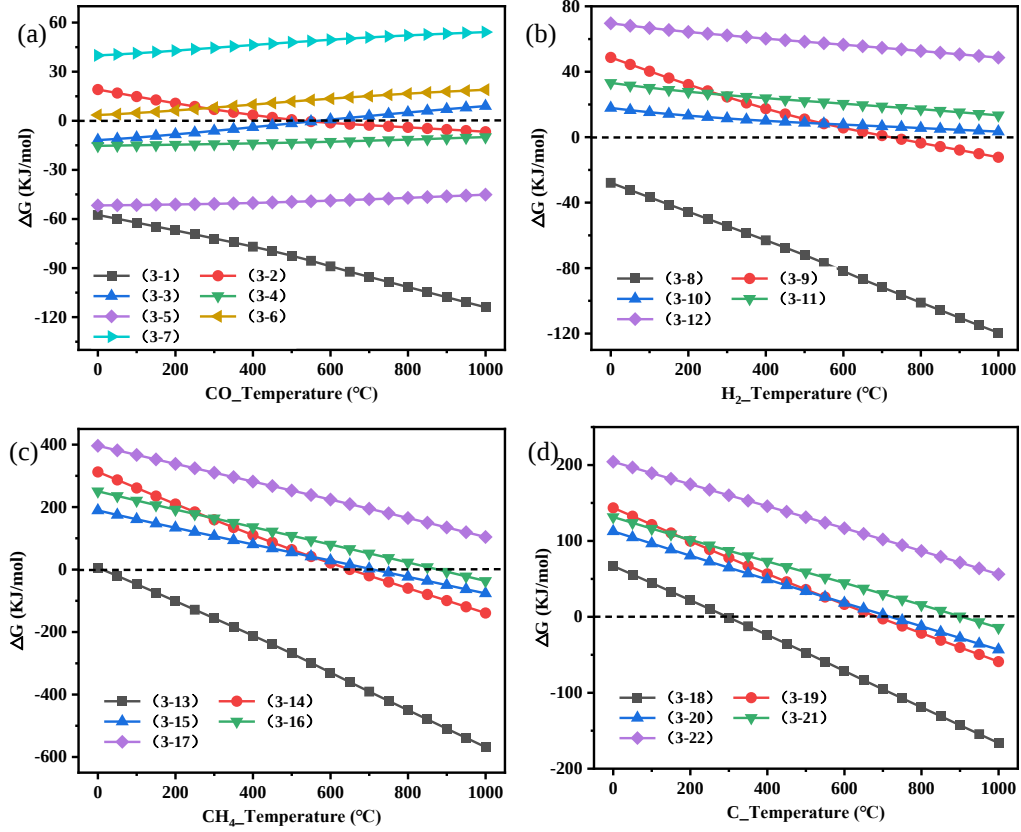
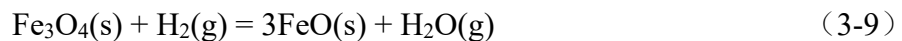
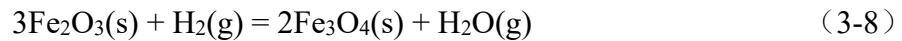
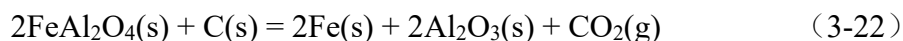
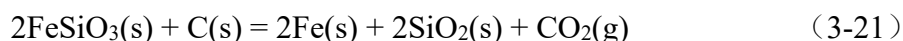
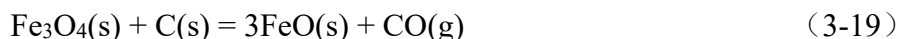
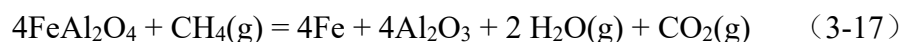
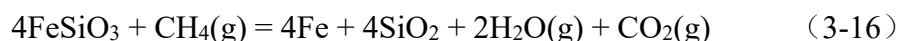
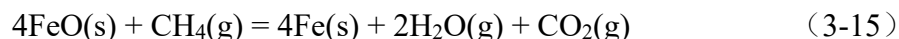
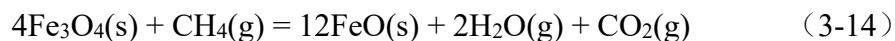
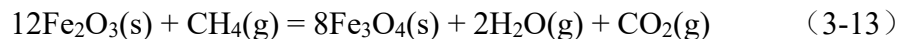
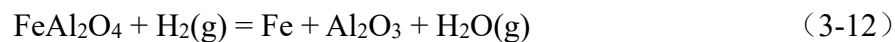
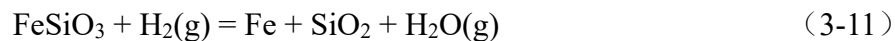
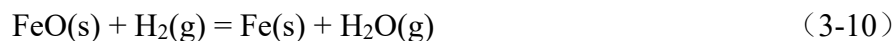


图 3-1 热力学分析结果

Figure 3-1 Thermodynamic analysis results

赤泥与 H_2 、 CH_4 和 C 反应过程中主要可能发生的化学反应方程式为 (3-8) ~ (3-22)。标准吉布斯自由能 ΔG 与温度 T 的关系如图 3-1 (b)、3-1 (c) 和 3-1 (d) 所示。由图 3-1 (b) 和 3-1 (c) 可知，以 H_2 、 CH_4 和 C 为还原剂的条件下， Fe_2O_3 向 Fe_3O_4 、 FeO 的转化与 CO 还原相似，其反应进行的难度为 $Fe_3O_4 < FeO$ 。而 C 作还原剂时， Fe_2O_3 向 Fe_3O_4 的起始温度为 $293.07^\circ C$ ，且反应的 ΔG 随温度的变化趋势要比 CO 和 H_2 快，因此可以推断在低温下， CO 、 H_2 作还原剂的反应要比 C 更易进行^[110]。此外，反应 (3-11)、(3-12)、(3-16)、(3-17)、(3-21) 和 (3-22) 的 ΔG 与温度呈负相关关系，但都在较高温度下 ΔG 才小于 0，说明 H_2 、 CH_4 和 C 在较高温度下才能还原铁橄榄石和铁尖晶石。

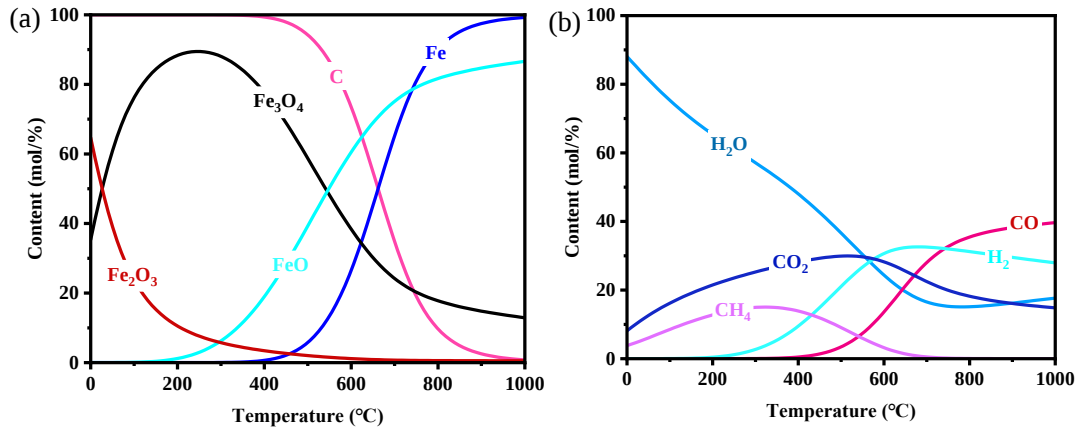




3.1.2 赤泥还原过程中的热力学平衡组成分析

生物质主要由木质素、纤维素和半纤维素组成，在模拟中可用 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 表示。生物质热解产生 CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 和 C （生物炭）等，热解产物会将赤泥中 Fe_2O_3 还原为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^{[11]}$ 。在本文中，赤泥还原在欠氧条件下进行，假设初始给定的赤泥中 Fe_2O_3 为 0.5 kmol，生物质中 C 初始量为 1kmol。系统的平衡压力为 100 kpa，温度范围为 0 ~ 1000℃，且 Fe_2O_3 与 C 的物质的量比为 1:2。利用 chemical HSC6.0 中的 Equilibrium Compositions 对 Fe_2O_3 -生物质反应进行模拟，该系统在不同温度条件下固体及气体成分变化情况如图 3-2 所示。

图 3-2（a）中可以看出赤泥 Fe_2O_3 -生物质热解还原过程中固体生成物主要有 Fe_3O_4 、 FeO 和 Fe 。且在 0 ~ 550℃ 之间以 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 转变为主。在 550-700℃ 之间 Fe_3O_4 进一步还原为 FeO 。随着温度升高， FeO 继续还原为 Fe ， Fe 含量逐渐增加，而 C 含量也随着还原反应的进行而逐渐降低。同时，由图 3-2（b）可看出生物质热解还原赤泥中 Fe_2O_3 的过程中生成的气体主要有 CO 、 H_2 、 CO_2 以及 H_2O ，随着反应温度的增加，水蒸气含量逐渐减少后趋于稳定，而生物炭继续气化消耗系统中的 CO_2 形成 CO ，使 CO 含量逐渐升高后趋于稳定。

图 3-2 不同温度下赤泥中 Fe₂O₃-生物炭反应主要成分的变化Fig. 3-2 Changes of main components of Fe₂O₃-biochar reaction at different temperatures

3.2 接触热解还原

3.2.1 接触热解还原正交试验研究

为了对照分析 GP、AC 与 RH、WS 在热解还原过程中对 Fe₂O₃ 还原及铁回收率的影响，同时确定初始还原条件，正交试验因素及水平如表 3-1 所示，考虑还原剂种类、物料配比、温度、升温速率和时间五个因素，每个因素设置四个水平，共设计 16 组正交试验。对正交实验 L₁₆ (4⁵) 进行直观分析并通过计算极差 (R) 来初步确定较优的水平范围。采用赤泥中氧化铁转化为磁铁矿的回收率作为基本判据，试验设计及结果如表 3-2 所示，正交试验极差分析结果如表 3-3 所示，极差 (R) 值越大，则说明与其相应的因素对铁氧化物还原效果的影响就越大，反之越小。

表 3-1 正交试验因素及水平

Table 3-1 Orthogonal test factors and levels

		因素			
水	原料种类	物料配比	温度	升温速率	时间
平		(m _{RM} :m)	(°C)	(°C/min)	(min)
1	石墨	1:1	300	5	20
2	活性炭	1:2	400	10	40
3	稻壳	2:1	500	15	60
4	小麦秸秆	3:1	600	20	80

表 3-2 正交试验设计及结果

Table 3-2 Experimental design and results

试验 组号	原料种类	物料配比 ($m_{RM}:m$)	温度 ($^{\circ}C$)	升温速率 ($^{\circ}C/min$)	时间 (min)	回收率 (%)	品位 (wt.%)
1	石墨	1:1	300	15	40	5.8	52.8
2	木质活性炭	2:1	300	10	80	7.1	52.9
3	稻壳	1:2	300	20	60	12.6	30.5
4	小麦秸秆	3:1	300	5	20	20.0	33.1
5	小麦秸秆	1:2	400	15	80	43.6	40.1
6	石墨	2:1	400	5	60	8.5	50.6
7	稻壳	3:1	400	10	40	38.3	47.8
8	木质活性炭	1:1	400	20	20	16.0	27.0
9	木质活性炭	3:1	500	15	60	20.6	27.9
10	石墨	1:2	500	10	20	13.1	40.2
11	稻壳	1:1	500	5	80	54.8	31.3
12	小麦秸秆	2:1	500	20	40	60.5	36.1
13	稻壳	2:1	600	15	20	44.2	34.7
14	木质活性炭	1:2	600	5	40	43.8	32.1
15	小麦秸秆	1:1	600	10	60	44.1	32.8
16	石墨	3:1	600	20	80	20.1	52.3

根据表 3-3 中的 R 值可以判断出各因素对赤泥的磁化效果的影响程度为：原料种类 > 温度 > 热解还原时间 > 升温速率 > 物料配比。还原材料种类的 k 值大小依次为 $k_4 > k_3 > k_2 > k_1$ ，物料配比的 k 值大小依次为 $k_1 > k_3 > k_2 > k_4$ ，温度的 k 值大小依次为 $k_4 > k_3 > k_2 > k_1$ ，升温速率的 k 值大小依次为 $k_1 > k_3 > k_4 > k_2$ ，还原时间的 k 值大小依次为 $k_2 > k_4 > k_1 > k_3$ 。k 值越大说明实验结果越好，因此初步确定还原制度为：WS，RM:WS 质量比 1:1，还原温度 $600^{\circ}C$ ，升温速率 $5^{\circ}C/min$ ，热解还原时间 40 min。

表 3-3 每个因素不同水平的 k 值和 R 值

Table 3-3 K and R values for different levels of each factor

计算结果	影响因素				
	原料种类	原料配比	温度	升温速率	时间
		(m _{RM} :m)	(°C)	(°C/min)	(min)
k1	11.9	30.2	11.4	31.8	23.3
k2	21.9	28.3	26.6	25.7	37.1
k3	37.5	30.1	37.3	28.5	21.5
k4	42.1	24.8	38.1	27.3	31.4
R	30.2	5.4	26.7	6.1	15.6

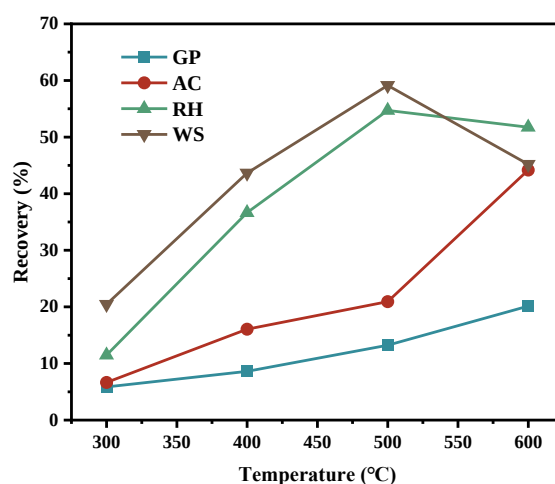


图 3-3 铁回收率随温度变化情况

Figure 3-3 Variation of iron recovery with temperature

图 3-3 为不同温度下铁回收率的变化情况，结合图 3-3 可知，GP 对应的铁回收率最低，600°C 以内，GP 还原 RM 时，反应极为缓慢，铁回收率虽呈现逐渐升高的趋势，但整体值较小，这是由于生物质热解反应的表观活化能较低，远低于煤基还原剂的活化能^[112-113]。因此，生物质热解反应相对容易进行，还原物质容易释放，还原过程所需的能量也比煤基还原剂少。AC 还原赤泥时，铁回收率升高较缓，直到 600°C 时，铁回收率大幅度提升，原因主要是其反应活性升高，促进赤泥氧化铁的还原^[114]。RH 和 WS 在 500°C 之前，铁的回收率随温度升高而升高，500°C 回收率最大，600°C 时回收率回收率略微降低，因此选取 500°C 作为

最佳还原温度。综上，确定正交试验中最佳条件组合为：WS, RM:WS 质量比 1:1, 升温速率 5°C/min, 还原时间 40 min。

3.2.2 接触热解还原单因素优化试验研究

由正交试验结果初步确定最佳热解还原条件组合为：还原材料 WS, RM:WS 质量比 1:1、升温速率 5°C/min、还原时间 40 min。为了解各因素对赤铁矿还原效果和铁回收率的影响，以此组合方案为初始条件，进一步扩大各因素水平，分别进行单因素优化试验。

3.2.2.1 温度对磁铁矿回收率的影响

为探索温度对赤泥中磁铁矿回收的影响，在 450°C、500°C、550°C、600°C 温度下分别进行热解还原试验，其他条件设置为：物料配比为 RM:WS 质量比 1:1、升温速率 5°C/min、热解还原时间 40 min。磁铁矿回收率和精矿 TFe 品位变化如图 3-4 所示。

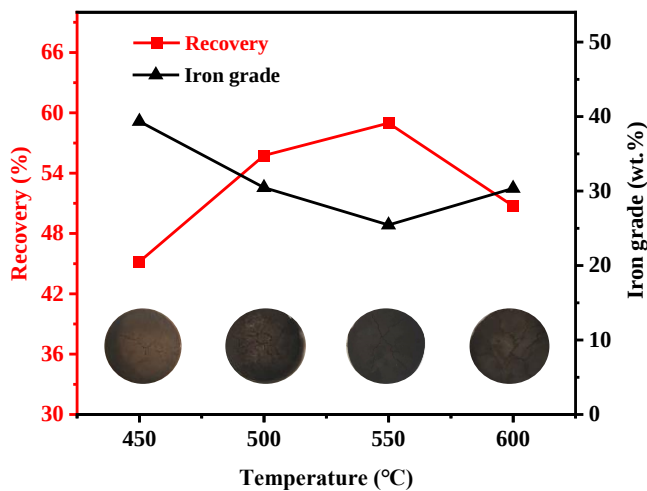


图 3-4 还原温度对铁回收率的影响

Figure 3-4 Effect of reduction temperature on iron recovery

从图 3-4 可以看出，铁回收率先升高后降低，在 450°C 时，铁的回收率约为 45.2%，此时主要由于温度过低，其还原速率较慢，只有部分赤铁矿转化为磁铁矿。随着温度的升高，回收率有所提高，在 550°C 时最高达到 59%，这是因为生物质热解更加完全，产生了更多的还原气体，从而加速了赤铁矿的还原。但此时精矿 TFe 品位仅 25.4 wt.%，原因主要是低温下 Fe_3O_4 结晶较差^[115-116]，其次生物

炭的掺入也会降低精矿的品位。当温度继续升高至 600℃ 时，回收率有所降低，可能由于温度过高导致部分磁铁矿出现过还原现象，形成弱磁性的 FeO 或辉绿岩 (Fe_2SiO_4) [95]。合适的还原温度可促进铁元素的结晶和收缩，促进铁颗粒的聚集和生长，将赤泥中的含铁矿物还原成磁铁矿 [117]。以最高的铁回收率为主要指标，确定最佳还原温度为 550℃。

3.2.2.2 物料比对磁铁矿回收率的影响

为探究热解过程中不同赤泥 (RM) 和小麦秸秆 (WS) 比例的影响。设置物料配比为 RM:WS 质量比 1.5:1、1:1、1:1.5、1:2，保持热解还原温度 500℃，升温速率 5℃/min、热解还原时间 40 min。物料比对磁铁矿回收率和精矿 TFe 品位的影响如图 3-5 所示。

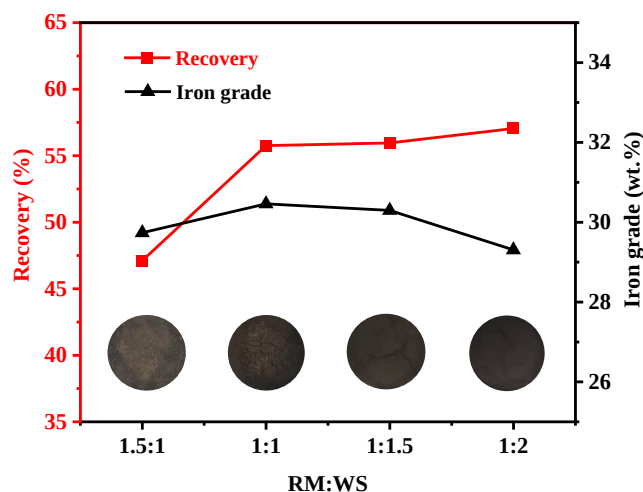


图 3-5 物料比对铁回收率的影响

Figure 3-5 Effect of material ratios on iron recovery

从图中可以看出，RM:WS 的质量比为 1.5:1，赤泥中铁的回收率最低，仅 47.1%，原因是热解过程中产生的气体不足，未能完全还原氧化铁。因此，只有少量的 Fe_2O_3 和 FeOOH 被还原成磁铁矿。RM:WS 质量比为 1:1 时，赤泥中铁回收率最高，为 57.1%，精矿 TFe 品位为 29.3 wt.%。随着小麦秸秆混入量增多，生物质热解产生的还原性气体增多，充分用于还原赤铁矿，因此，热解还原样中磁铁矿逐渐增加，当 RM:WS 质量比为 1:2 时，磁铁矿中铁回收率达到最大为 57.1%。因此，确定 RM:WS 质量比为 1:2。

3.2.2.3 热解还原时间对磁铁矿回收率的影响

设置还原时间 10 min、20 min、30 min、40 min。其他条件保持：热解还原温度 500℃，物料配比为 RM:WS 质量比 1:1，升温速率 12 °C/min。磁铁矿回收率和精矿 TFe 品位变化情况如图 3-6 所示。

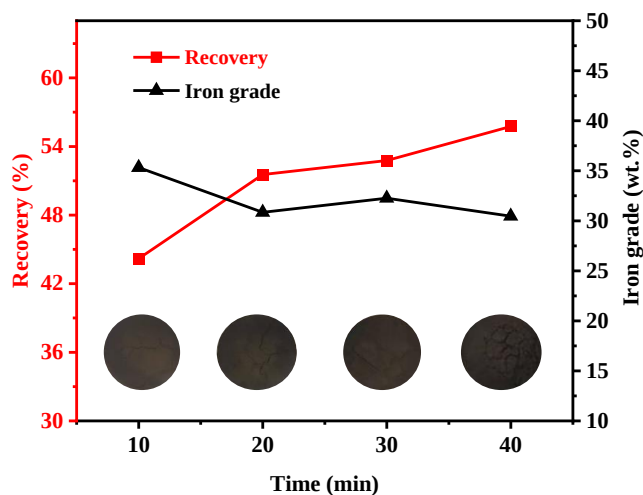


图 3-6 热解还原时间对铁回收率的影响

Figure 3-6 Effect of pyrolytic reduction time on iron recovery

从图中可以看出，铁回收率随还原时间增加而逐渐增加。还原 10 min 时，铁回收率最低，仅为 44.2%。这是由于还原时间过短，生物质的热解产物无法和赤泥中的氧化铁充分接触，生成的磁铁矿含量较少。随着反应时间延长至 40 min 时，赤泥中铁回收率最高，为 55.8%，精矿 TFe 品位为 30.5 wt.%。这是由于还原性气体与赤泥中的氧化铁进行充分的反应，促进含铁颗粒的聚集和粒度的扩大，有利于提高铁精矿的品位。因此，确定最佳还原时间为 40 min。

3.2.2.4 升温速率对磁铁矿回收率的影响

设置升温速率 5 °C/min、12 °C/min、18 °C/min、25 °C/min。控制热解还原温度 500℃，物料配比 RM:WS 质量比 1:1，升温速率 5 °C/min、热解还原时间 40 min。磁铁矿回收率和精矿 TFe 品位如图 3-7 所示。

从图 3-7 可看出，磁铁矿中铁回收率随升温速率提升呈现先升高后降低的趋势。5 °C/min 时，铁回收率最低为 55.8%，这是由于升温速率较低时，生物质热解较为充分，但由于长时间处在低温阶段，导致温度未能达到赤铁矿最佳还原温度，产生的还原气未能充分利用而流失。当升温速率提升为 12 °C/min 时，赤泥

中铁回收率最高，为 66.7%，精矿 TFe 品位为 28.7 wt.%。随着升温速率继续提升，铁回收率逐渐降低。其原因为升温速率过高时，减少了生物质的热解时间，产生的还原性气体较少，影响氧化铁向 Fe_3O_4 的转化。

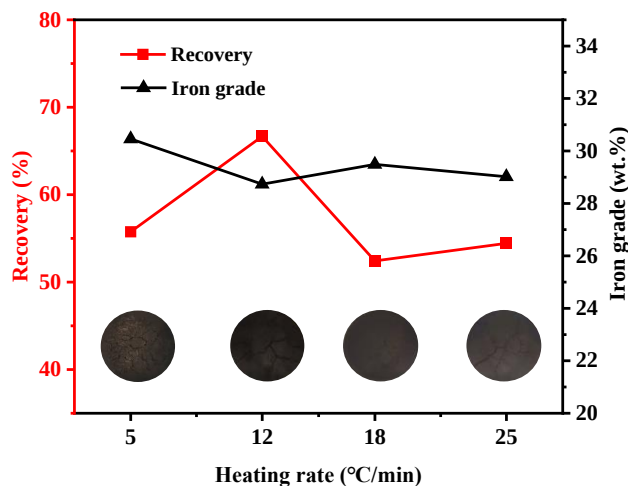


图 3-7 升温速率对铁回收率的影响

Figure 3-7 Effect of rising temperature rate on iron recovery

综上分析确定低温下最佳接触热解还原条件为：热解还原温度 550°C、RM:WS 质量比 1:2、升温速率 12 °C/min、热解还原时间 40 min。此时，铁回收率达 74.9%，精矿 TFe 品位达 42.4 wt.%。

3.2.2.5 磨矿细度对磁铁矿回收率的影响

由于赤泥中部分赤铁矿单体解离度较低，尤其经过还原后，部分磁铁矿与脉石的连生体难以分离。因此，需通过磨矿提升矿物的单体解离度来提高铁精矿品位。赤泥还原样的磨矿细度曲线如图 3-8 所示。

将最佳还原条件下样品分别在磨矿细度（粒度在 30 μm 以下的颗粒占比）为 65%、75%、85%、95%条件下进行磨矿试验，得到的产物在磁场强度 100 mT 的条件下磁选，磨矿细度对铁回收影响如图 3-9 所示。

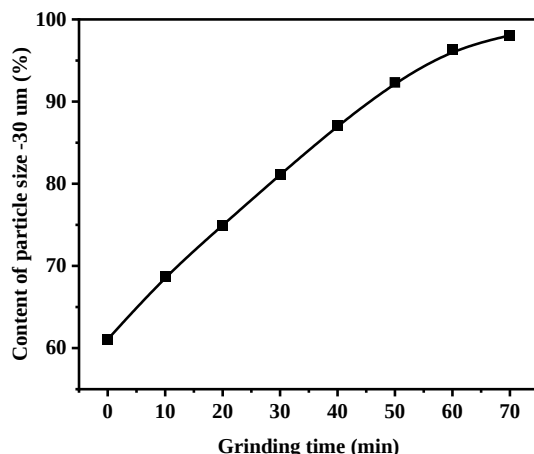


图 3-8 赤泥还原样磨矿曲线

Figure 3-8 Grinding curve for reduced sample of RM

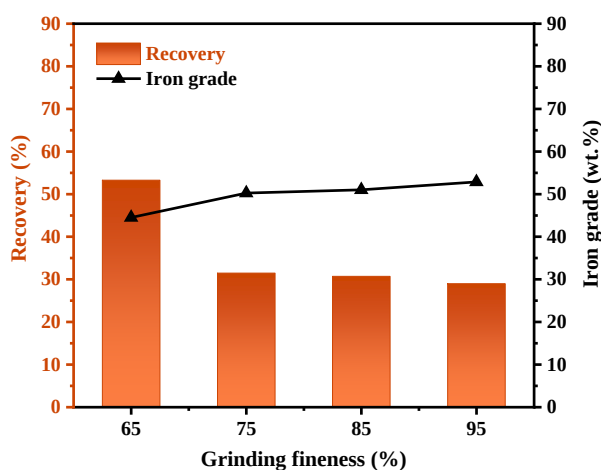


图 3-9 磨矿细度对赤泥铁回收的影响

Figure 3-9 Effect of grinding fineness on iron recovery from RM

由图 3-9 可知,磨矿细度对赤泥铁回收率及精矿 TFe 品位具有一定影响,随着磨矿细度的增加,铁回收率逐渐下降,精矿 TFe 品位逐渐升高后保持稳定。当磨矿细度由 65%升至 95%时,精矿 TFe 品位由 44.5 wt.%上升至 52.9 wt.%,铁回收率由 53.3%降低至 29.0%。说明磨矿细度的增加有利于磁铁矿单体解离度增加,所以精矿 TFe 品位增加,同时由于部分磁铁矿粒度过细,导致其磁性捕获力低于水流冲刷力度而流失于尾矿中,从而造成铁回收率降低。综合考虑确定磨矿细度为 75%,此时精矿 TFe 品位为 50.2 wt.%和铁回收率为 31.5 wt.%。

3.2.2.6 磁场强度对磁铁矿回收率的影响

为探究磁场强度对拜耳法赤泥中铁回收的影响,在热解还原温度 550℃、物

料配比 RM:WS 质量比 1:2、升温速率 12 °C/min、热解还原时间 40 min、磨矿细度为-30 μm 含量 75%条件下, 分别在 125 mT、150 mT、175 mT、200 mT 条件下进行磁选试验, 磁场强度对铁回收影响如图 3-10 所示。

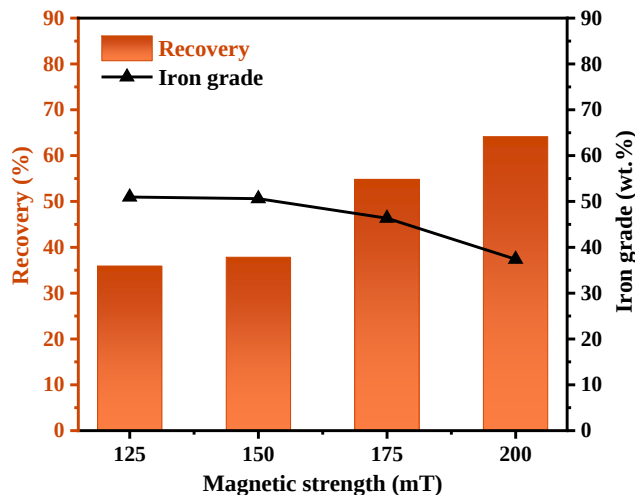


图 3-10 磁场强度对铁回收影响

Figure 3-10 Effect of magnetic field strength on iron recovery

图 3-10 显示, 磁场强度对精矿 TFe 品位及铁回收率影响较为显著, 精矿 TFe 品位随磁场强度的增强逐渐降低, 而铁回收率则相反。在激磁电流从 125 mT 升至 200 mT 的过程中, 铁回收率从 35.9% 升至 64.1%, 而 TFe 品位则从 51.0 wt.% 降至 37.4 wt.%。其主要原因一方面是还原过程中含铁、铝、硅等矿物相互反应结合成弱磁性铁铝尖晶石或铁橄榄石, 另一方面磁铁矿与脉石的连生体未完全解离形成弱磁性连生体, 同时磁铁矿颗粒间相互絮凝成团也会将杂质包裹其中, 在强磁场作用下进入精矿, 从而导致铁精矿品位降低, 回收率升高。综合考虑, 确定最佳磁场强度为 150 mT。此时, 精矿 TFe 品位为 50.6 wt.%, 铁回收率为 37.8%。

3.3 非接触热解还原

3.3.1 非接触热解还原初筛正交试验研究

由前文分析, 将还原材料与赤泥进行接触还原时, 所得精矿 TFe 品位相对较低。因此, 现将低温下还原气产气量较高的 WS 与 RM 进行非接触热解还原试验。以确定初始还原条件, 正交试验因素及水平如表 3-4 所示, 物料配比、温度、升温速率和还原时间四个因素, 每个因素设置四个水平, 共设计 16 组正交试验。对正交实验 $L_{16}(4^4)$ 进行直观分析并通过计算极差 (R) 来初步确定较优的水平

范围。采用赤泥中氧化铁转化为磁铁矿的回收率作为基本判据，试验设计及结果如表 3-5 所示，正交试验极差分析结果如表 3-6 所示。

表 3-4 正交试验因素及水平

Table 3-4 Orthogonal test factors and levels

水平	因素			
	温度 (°C)	还原时间 (min)	RM:WS	升温速率 (°C/min)
1	525	20	1:1.5	8
2	550	30	1:2	12
3	575	40	1:2.5	16
4	600	50	1:3	20

表 3-5 试验设计及结果

Table 3-5 Experimental design and results

试验组号	温度 (°C)	还原时间 (min)	RM:WS	升温速率 (°C/min)	回收率 (%)	品位 (wt.%)
1	525	20	1:1.5	8	8.2	58.1
2	550	20	1:2	16	11.2	60.9
3	575	20	1:2.5	20	13.8	54.6
4	600	20	1:3	12	20.5	53.6
5	525	30	1:2	20	14.1	55.0
6	550	30	1:1.5	12	25.7	52.2
7	575	30	1:3	8	28.7	52.2
8	600	30	1:2.5	16	31.7	51.3
9	525	40	1:2.5	12	28.0	50.6
10	550	40	1:3	20	29.7	51.9
11	575	40	1:1.5	16	33.9	49.2
12	600	40	1:2	8	34.8	49.9
13	525	50	1:3	16	30.9	51.0
14	550	50	1:2.5	8	36.7	50.0
15	575	50	1:2	12	33.8	50.1
16	600	50	1:1.5	20	32.5	50.6

表 3-6 每个因素不同水平的 K 值和 R 值

Table 3-6 K and R values for different levels of each factor

计算结果	影响因素			
	温度 (°C)	还原时间 (min)	RM:WS	升温速率 (°C/min)
k1	20.3	13.4	25.1	27.1
k2	25.8	25.0	23.5	27.0
k3	27.6	31.6	27.6	26.9
k4	29.9	33.5	27.5	22.5
R	9.6	20.1	4.1	4.6

根据表 3-6 中的 R 值可以判断出各因素对赤泥的磁化效果的影响程度为: 还原时间 > 还原温度 > 升温速率 > 物料配比。各因素不同水平 k 值排序分别为: 温度的 k 值大小依次为 $k_4 > k_3 > k_2 > k_1$, 时间的 k 值大小依次为 $k_4 > k_3 > k_2 > k_1$, RM:WS 质量比的 k 值大小依次为 $k_3 > k_4 > k_1 > k_2$, 升温速率的 k 值大小依次为 $k_1 > k_2 > k_3 > k_4$, 因此最佳条件组合为: 还原温度 600°C, 还原时间 50 min, 升温速率 8°C/min, RM:WS 质量比 1:2.5, 此时精矿回收率为 33.3%, 铁品位为 51.9 wt.%。

3.3.2 非接触热解还原优化正交试验研究

根据非接触热解还原条件初筛试验结果可知, 物料配比的影响程度最低。因此, 在优化试验中控制 RM:WS 质量比为 1:2.5, 考虑温度、还原时间和升温速率三个因素, 每个因素设置三个水平, 正交试验因素及水平如表 3-7 所示, 共设计 9 组正交试验。对正交实验 $L_9(3^3)$ 进行直观分析并通过计算极差 (R) 来初步确定较优的水平范围。采用赤泥中氧化铁转化为磁铁矿的回收率作为基本判据, 试验设计及结果如表 3-8 所示, 正交试验极差分析结果如表 3-9 所示。

表 3-7 正交试验因素及水平

Table 3-7 Orthogonal test factors and levels

水平	因素		
	还原温度 (°C)	还原时间 (min)	升温速率 (°C/min)
1	600	50	6
2	625	60	8
3	650	70	10

表 3-8 试验设计及结果

Table 3-8 Experimental design and results

试验 序号	还原温度 (°C)	还原时间 (min)	升温速率 (°C/min)	回收率 (%)	品位 (wt.%)
1	600	50	6	34.7	55.7
2	625	50	8	33.2	55.0
3	650	50	10	36.2	49.9
4	600	60	10	33.5	51.2
5	625	60	6	32.5	53.5
6	650	60	8	29.6	58.2
7	600	70	8	32.1	54.2
8	625	70	10	36.9	54.8
9	650	70	6	36.2	53.2

表 3-9 每个因素不同水平的 K 值和 R 值

Table 3-9 K and R values for different levels of each factor

计算结果	影响因素		
	还原温度 (°C)	还原时间 (min)	升温速率 (°C/min)
k1	33.4	34.7	34.5
k2	34.2	31.9	31.7
k3	34.0	35.1	35.6
R	0.8	3.2	3.9

根据表 3-9 中的 R 值可以判断出各因素对赤泥的磁化效果的影响程度为：升温速率 > 还原时间 > 温度。各因素不同水平 k 值排序分别为：温度的 k 值大小依次为 $k_2 > k_3 > k_1$ ，时间的 k 值大小依次为 $k_3 > k_1 > k_2$ ，升温速率的 k 值大小依次为 $k_3 > k_1 > k_2$ ，因此最佳条件组合为：热解还原温度 625℃，热解还原时间 70 min，升温速率 10 °C/min，RM:WS 质量比 1:2.5，此时精矿回收率 36.9%，铁品位 54.8 wt.%。

3.4 本章小结

(1) 生物质经过热解后产生 CO、H₂、CH₄ 及生物炭 C，通过热力学计算可知四者对赤泥中 Fe₂O₃ 向 Fe₃O₄、FeO 的转化相似。且在低温下，CO、H₂ 作还原剂的反应比 C 更易进行。此外，赤泥还原过程中形成的 FeO 极易与 SiO₂ 和 Al₂O₃ 反应形成铁橄榄石和铁铝尖晶石，二者在较高温度下才能分解为 Fe。

(2) 低温接触还原时，生物质的还原效果强于石墨和活性炭。热解还原-磁选最佳条件：还原材料 WS，还原温度 550℃，RM:WS 质量比 1:2，升温速率 12 °C/min，热解还原时间 40 min，磨矿细度为-30 μm 含量 75%，磁场强度 150 mT。此时，精矿 TFe 品位 50.6 wt.%，回收率 37.8%。

(3) 以 WS 秆进行低温非接触热解还原时，热解还原-磁选最佳条件：还原温度 625℃，RM:WS 质量比 1:2.5，升温速率 10°C/min，还原时间 70 min，磨矿细度-30 μm 含量 75%、磁场强度 150 mT。此时精矿 TFe 品位 54.8 wt.%，铁回收率 36.9%。

第 4 章 生物质中高温热解还原赤泥的研究

第 3 章对比分析了石墨、活性炭以及生物质在较低温度下对赤泥中 Fe_2O_3 还原效果,还原产物以 Fe_3O_4 为主,第 4 章继续提升还原温度将 Fe_3O_4 进一步还原。在 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度范围内,控制赤泥:还原材料质量比 1:2.5,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,恒温还原时间 40 min,还原样品磨矿细度 75%,超声时间 5 min,磁场强度 150 mT。分别考察石墨 (GP)、活性炭 (AC) 以及小麦秸秆 (WS) 对赤泥中的铁还原回收的影响。

4.1 接触热解还原

4.1.1 GP 还原对铁回收率的影响

将 RM:GP 按 1:2.5 质量比混匀于箱式炉中还原。磁选结果如图 4-1 所示。

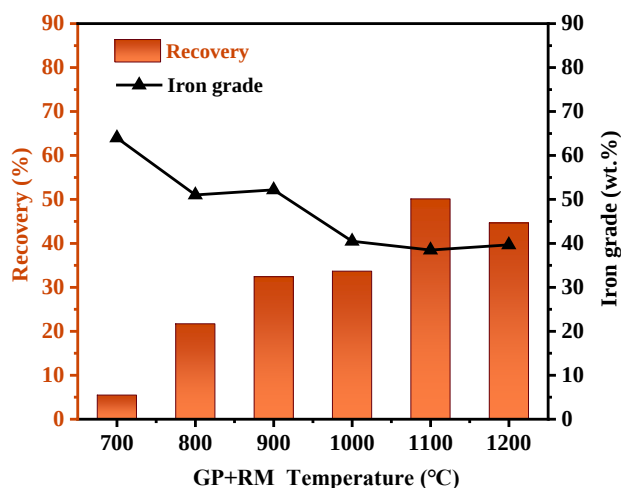


图 4-1 石墨与赤泥接触还原试验结果

Figure 4-1 Graphite and red mud contact reduction test results

石墨与赤泥接触还原时,赤泥中铁回收率随温度整体呈现逐渐升高的趋势,而铁精矿品位呈现逐渐降低的趋势。 700°C 时精矿 TFe 品位最高为 64.0 wt.%,但铁回收率仅 5.5%,当温度上升至 900°C 时,精矿 TFe 品位下降至 52.2 wt.%,但仍保持较高水平,此时铁回收率上升至 32.4%。当温度升至 1000°C 时,精矿 TFe 品位开始下降至 40.5 wt.%,铁回收率缓慢升高至 33.7%。温度继续升高至 1100°C 时,精矿 TFe 品位继续下降至 38.5 wt.%,而回收率上升至 50.1%。当温度为 1200°C

时，精矿 TFe 品位小幅度提升 39.7 wt.%，而铁回收率下降至 44.6%。

在 700~900℃之间，主要由于温度升高，石墨逐渐气化为 CO，促进还原过程及铁晶体颗粒的生长。但随着温度的不断升高，在 1000~1200℃之间时，赤泥中一些成分熔融为液态与铁颗粒及其他颗粒粘结形成质地紧密的弱磁性坚硬颗粒，从而阻碍含铁矿物与脉石矿物的解离。综合考虑，石墨和赤泥接触还原时的最佳还原温度 900℃，此时，磁选铁精矿品位 52.2 wt.%，铁回收率 32.4%。

4.1.2 AC 还原对铁回收率的影响

将 RM:AC 按 1:2.5 质量比混匀于箱式炉中还原。试验结果如图 4-2 所示。

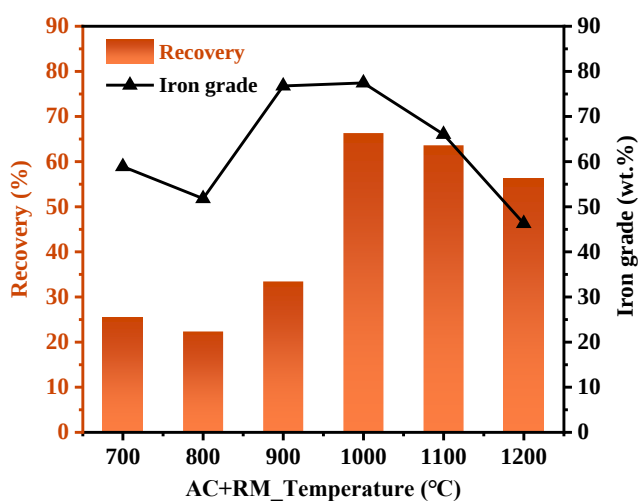


图 4-2 活性炭与赤泥接触还原试验结果

Figure 4-2 Activated carbon and red mud contact reduction test results

活性炭与赤泥接触还原时，精矿 TFe 品位和铁回收率整体呈现先升高后降低的趋势。700~800℃之间铁回收率相对稳定，分别为 25.3%和 22.4%，说明该温度区间对还原过程的影响较弱。随着温度从 900℃ 升至 1000℃，铁的回收率和品位显著提高，回收率从 33.4%提高到 66.3%，品位最高达到 77.4 wt.%。此时铁回收率的提升主要由于高温促进活性炭中还原气的释放同时提升各反应物的活性，固定碳的直接还原和还原气的间接作用共同推动赤泥中铁氧化物的还原反应。

当温度超过 1000℃ 时，精矿 TFe 品位和铁回收率都开始下降。尤其从 1100~1200℃ 之间，精矿 TFe 品位从 66.0 wt.%下降到 46.3 wt.%，铁回收率从 63.6%下降到 56.3%。其原因主要是低熔点矿物熔融与磁性样和活性炭颗粒粘结以及蛭石和铁橄榄石等顺磁性相的形成，以上团聚体在磨矿过程中难以完全解离，从而

导致铁回收率和精矿 TFe 品位降低。综合考虑，活性炭和赤泥接触还原时的最佳还原温度 1000℃，此时，磁选铁精矿品位 77.4 wt.%，铁回收率 66.3 wt.%。

4.1.3 WS 还原对铁回收率的影响

将 RM:WS 按 1:2.5 的质量比混合均匀于箱式炉中还原。试验结果如图 4-3 所示。

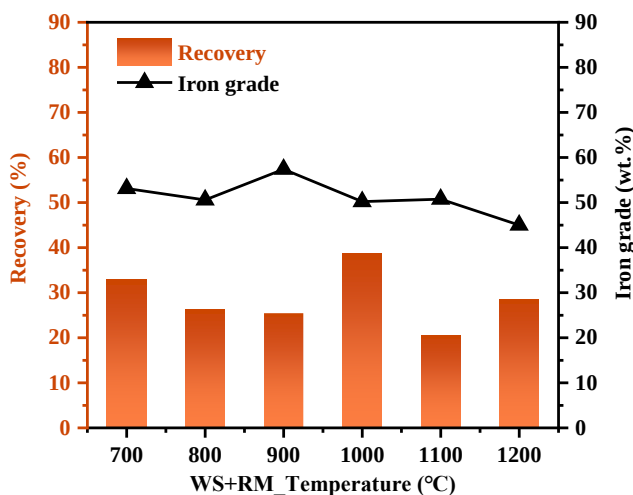


图 4-3 小麦秸秆与赤泥接触还原试验结果

Figure 4-3 Wheat straw and red mud contact reduction test results

小麦秸秆与赤泥接触还原时，在温度 700℃、800℃、900℃、1000℃、1100℃和 1200℃ 时，铁回收率分别为 32.9%、26.2%、25.4%、38.6%、20.5%和 28.4%。相应的铁精矿品位分别为 53.1 wt.%、50.6 wt.%、57.4 wt.%、50.2 wt.%、50.7 wt.%和 45.0 wt.%。在 700 ~ 1200℃ 的温度范围内，精矿 TFe 品位稳定在 45.0 ~ 57.4 wt.%之间，铁回收率在 20.5% ~ 38.6%之间。该温度条件下，铁回收率变化相对稳定，其中 1000℃时，铁回收率最高且精矿 TFe 品位处于较高水平。

温度在 700 ~ 900℃之间时，铁回收率较低主要由于生物质热解生成各种还原气和焦油，同时形成疏松多孔结构，在生物质和赤泥充分混合接触还原的过程中，部分赤泥颗粒容易填充至生物炭孔道中形成弱磁性嵌合体，同时由于焦油的粘性易使赤泥颗粒和生物炭颗粒粘结在一起形成弱磁团聚体，经湿法磁选后流失于尾矿中，从而导致铁回收率降低。当温度在 1100 ~ 1200℃之间时，赤泥中熔融态与铁颗粒及生物炭粘结团聚，经磨矿后仍难以将铁完全解离，从而降低精矿 TFe 品位。因此，考虑小麦秸秆和赤泥接触还原时的最佳还原温度 1000℃，此

时，磁选铁精矿品位 50.2 wt.%, 铁回收率 38.6 wt.%。

4.2 非接触热解还原

前文将石墨、活性炭和小麦秸秆按固定比例充分混合后进行接触还原，杂质浓度较高，对精矿 TFe 品位影响较大，同时在一定程度增加了磁选分离耗时及用水量。故而，此部分将还原材料与赤泥分开，同时在箱式炉和管式炉中进行非接触还原，其他条件和 4.1 保持一致，之后对比各还原材料和还原氛围对赤泥中的铁还原回收的影响。

4.2.1 GP 还原对铁回收率的影响

将 RM:GP 按 1:2.5 的质量比分别于箱式炉和管式炉中进行非接触还原。磁选试验结果如图 4-4 所示。

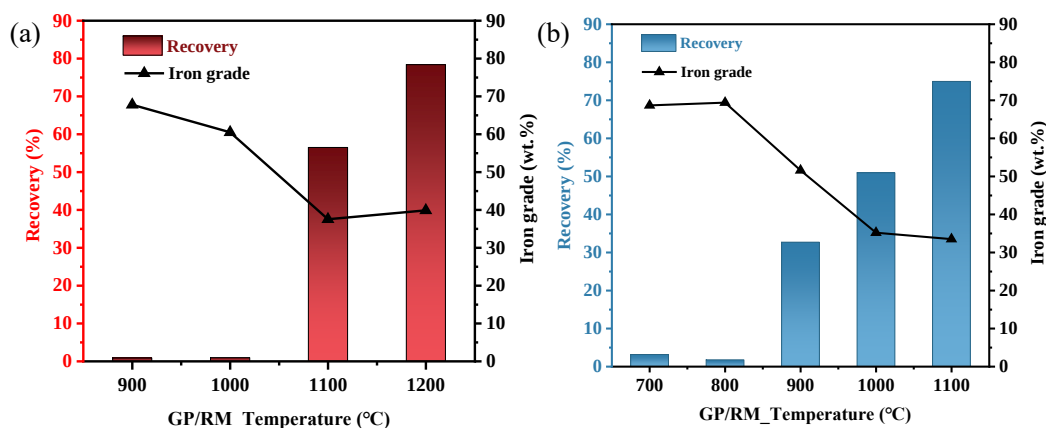


图 4-4 石墨与赤泥非接触还原试验结果：(a) 箱式炉，(b) 管式炉 N_2 气氛

Figure 4-4 Graphite and red mud non-contact reduction test results: (a) box furnace,

(b) tube furnace N_2 atmosphere

如图 4-4 (a) 所示，石墨和赤泥在箱式炉中进行非接触还原时，800°C 之前未能回收铁精矿，主要由于该温度下石墨气化为 CO 的进程较慢，难以将容器中原有的 O_2 完全排出，导致赤泥未能在无氧环境下进行还原。在 900 ~1000°C 之间，赤泥中可回收少量铁精矿，精矿 TFe 品位分别为 67.8 wt.%和 60.5 wt.%，回收率仅为 0.9%和 1.0%，表明 900°C时，赤泥开始被石墨气化出的 CO 还原，但还原量较低。当温度持续升高至 1100 ~ 1200°C时，铁的回收率显著提高，分别

达到 56.5%和 78.4%，而铁的品位则下降到 37.5 wt.%和 39.9 wt.%。回收率的提高归因于高温下产生较多 CO 促进了间接还原。但在高温条件下，铁品位较低可能是由于 Fe^0 被快速氧化为 Fe^{2+} ，并形成顺磁性相，从而影响精矿 TFe 品位。

如图 4-4 (b) 所示，石墨和赤泥于管式炉中在 N_2 氛围下进行非接触还原时，在 700 ~800°C 时，可回收少量铁精矿，精矿 TFe 品位分别为 68.7 wt.%和 69.4 wt.%，回收率分别为 3.2%和 1.8%，表明在管式炉中持续通入 N_2 的情况下，石英管中的 O_2 在前期已被完全排出，到 700°C时，石墨气化出的 CO 足以将少量含铁氧化物还原。当温度持续升高至 900~1200°C时，铁的回收率显著提高，分别达到 32.7%、51.6%和 75.0%，而铁的品位则持续下降到 51.6 wt.%、35.2 wt.%和 33.5 wt.%，高温下铁回收率升高而精矿 TFe 品位下降的原因和前文一致。其中 900°C时，铁回收率适中且精矿 TFe 品位仍处于较高水平。

因此，石墨和赤泥非接触还原系统中，管式炉中 900°C还原时效果最佳，此时铁回收率为 32.7%，精矿 TFe 品位为 51.6 wt.%。

4.2.2 AC 还原对铁回收率的影响

将 RM:AC 按 1:2.5 的质量比分别于箱式炉和管式炉中进行非接触还原。磁选试验结果如图 4-5 所示。

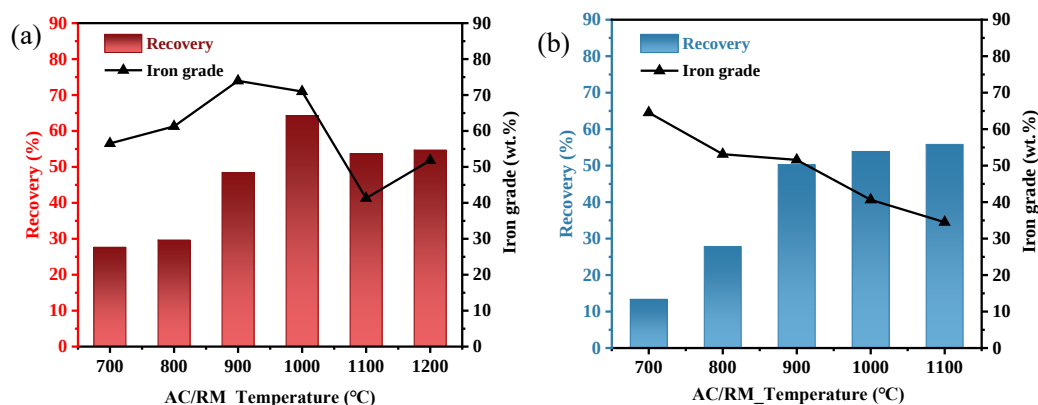


图 4-5 活性炭与赤泥非接触还原试验结果：(a) 箱式炉，(b) 管式炉 N_2 气氛

Figure 4-5 Results of the non-contact reduction test between activated carbon and RM:

(a) box furnace, (b) tube furnace N_2 atmosphere

如图 4-5 (a) 所示，活性炭和赤泥在箱式炉中进行非接触还原时，精矿 TFe 品位和铁回收率随温度变化趋势基本一致，整体呈现先升高后降低的趋势。在

700~1000℃之间,铁回收率从27.6%提升至64.3%,精矿 TFe 品位从56.5 wt.%提升至73.9 wt.%,1000℃时品位较小幅度降低为71.0 wt.%,降幅几乎可以忽略。当温度升高至1100~1200℃时,铁回收率有所降低,分别为53.6%和54.7%,精矿 TFe 品位降低为41.3 wt.%和51.8 wt.%。此变化趋势和 AC+RM 接触热解系统类似,同样因为低熔点矿物熔融与磁性样粘结以及蛭石和铁橄榄石等顺磁性相的形成,以上团聚体在磨矿过程中难以完全解离,从而导致铁回收率和精矿 TFe 品位降低。

如图 4-5 (b) 所示,活性炭和赤泥于管式炉中在 N₂ 氛围下进行非接触还原时,铁回收率随温度升高而升高,精矿 TFe 品位则呈现逐渐下降的趋势。在 700~900℃之间,铁回收率上升幅度将明显,从13.3%上升至50.3%,精矿 TFe 品位略微降低,从64.5 wt.%下降至51.6 wt.%。当温度升高至1000~1100℃时,铁回收率基本稳定在53%左右,而精矿 TFe 品位则大幅下降为40.6 wt.%和34.5 wt.%。说明900℃时,活性炭气化还原赤泥的效果最佳,同时能保持较好的颗粒分散性,从而获得高品位精矿。

综合考虑两种氛围下 AC/RM 系统中铁回收情况,确定在1000℃时于箱式炉中还原效果最佳,此时铁回收率为64.3%,精矿 TFe 品位为71.0 wt.%。

4.2.3 WS 还原对铁回收率的影响

将 RM:WS 按 1:2.5 的质量比分别于箱式炉和管式炉中进行非接触还原。磁选试验结果如图 4-6 所示。

如图 4-6 (a) 所示,小麦秸秆和赤泥在箱式炉中进行非接触还原时,铁回收率随温度先升高后降低,而精矿 TFe 品位则逐渐下降后略微提升。在 700~1000℃之间,由于高温促进生物炭及焦油的快速裂解,提升还原气产率,促进还原进程。因此,该温度范围内铁回收率稳步提升,从14.6%提升至54.7%,精矿 TFe 品位存在一定起伏,但均保持在50 wt.%以上。温度为1100℃时,铁回收率达到峰值,但其精矿 TFe 品位最低,仅为46.3 wt.%。当温度继续升高至1200℃时,铁回收率大幅下降至37.7%,而精矿 TFe 品位基本稳定在较低水平。在1100~1200℃之间,精矿 TFe 品位降低,主要是由于温度过高,低熔点矿物与磁性颗粒聚集,降低了铁精矿的纯度。

如图 4-6 (b) 所示,小麦秸秆和赤泥于管式炉中在 N₂ 氛围下进行非接触还

原时，铁回收率和精矿 TFe 品位的变化趋势与箱式炉中变化趋势基本一致。在 700~900℃之间，铁回收率缓慢升高，从 31.2%上升至 41.5%，精矿 TFe 品位相对稳定，900℃时，精矿 TFe 品位为 53.7 wt.%。当温度升高至 1000~1100℃时，铁回收率先升高后降低，而精矿 TFe 品位则先下降后小幅度升高，但均低于 50 wt.%。

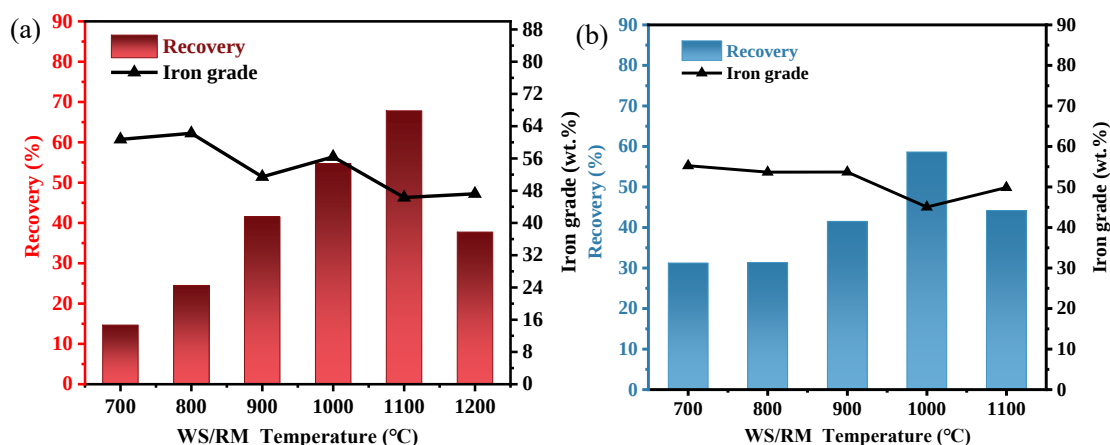


图 4-6 小麦秸秆与赤泥非接触还原试验结果：(a) 箱式炉，(b) 管式炉 N₂ 气氛

Fig. 4-6 Results of non-contact reduction test between wheat straw and RM:

(a) box furnace, (b) tube furnace N₂ atmosphere

对比两种氛围下 WS/RM 系统中铁回收情况，由于管式炉中还原气以流动状态持续排出，造成赤泥的还原效果略差于箱式炉中还原，从而使铁回收率整体较低。因此，确定在 1000℃时于箱式炉中还原效果最佳，此时铁回收率为 54.7%，精矿 TFe 品位为 56.4 wt.%。

4.2.4 AC 非接触多次热解还原性能分析

将前文各部分最佳还原条件及赤泥中铁回收率及精矿 TFe 品位汇总于表 4-1。由表可知，AC 作为还原材料时，铁回收率最高，WS 次之，GP 对应的铁回收率最低。因此，三种还原材料的还原效果表现为：AC > WS > GP。

分析接触和非接触两种还原方式对铁回收率的影响可以看出，两种还原方式下铁回收率相差较小。但进行后续磁选分离试验时，接触还原条件下杂质含量较高，所需磁选时间较长且用水量较大。其次，湿法磁选条件下，还原材料难以回收于重复利用，较大程度浪费含炭资源。因此，考虑物料的循环使用性以及后续

磁选耗时和用水量等成本因素，本次研究重点选择 AC 和赤泥于箱式炉中进行非接触还原，同时对其多次热解还原性能进行分析。试验结果如图 4-7 所示。

由图 4-7 可知，将活性炭重复使用重复 4 次时，铁回收率和精矿 TFe 品位相对稳定，重复 5 次后，铁回收率和精矿 TFe 品位逐渐下降，原因主要是随着活性炭热解次数增多，活性炭逐渐石墨化，热解还原气以 CO 为主且还原活性逐渐减弱。因此，随着活性炭热解次数增多，其还原性能逐渐减弱，但通过以上 10 次试验结果来看，精矿 TFe 品位仍处于高位，且回收率适中。说明活性炭具有可重复使用性。

表 4-1 最佳还原条件汇总

Table 4-1 Summary of optimal reduction conditions

物料还原系统	还原设备	还原温 (°C)	铁回收率 (%)	精矿 TFe 品位 (wt.%)
GP+RM	箱式炉	900	32.4	52.2
AC+RM	箱式炉	1000	66.3	77.4
WS+RM	箱式炉	1000	38.6	50.2
GP/RM	管式炉	900	32.7	51.6
AC/RM	箱式炉	1000	64.3	71.0
WS/RM	箱式炉	1000	54.7	56.4

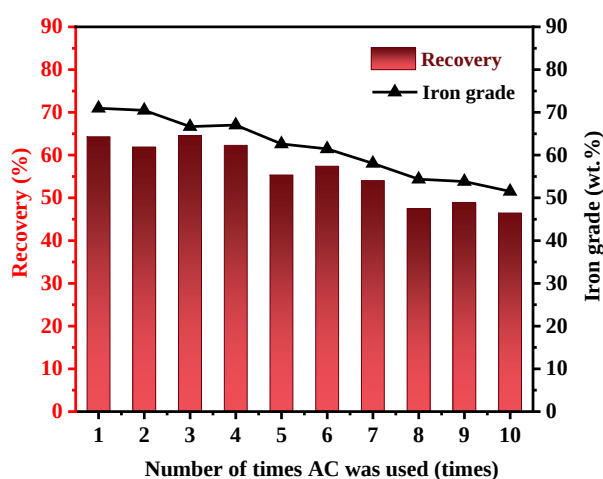


图 4-7 AC 重复非接触热解还原赤泥试验结果

Figure 4-7 AC Repeated non-contact pyrolytic reduction of RM test results

4.2.5 AC 非接触还原时间的影响

根据上文确定选择 AC 和赤泥于箱式炉中进行非接触还原，此处考虑恒温还原时间对铁回收的影响。控制 RM:AC 质量比 1:2.5，升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，还原样品磨矿细度 75%，超声时间 5 min，磁场强度 150 mT，探究还原时间对铁回收的影响，试验结果如图 4-8 所示。

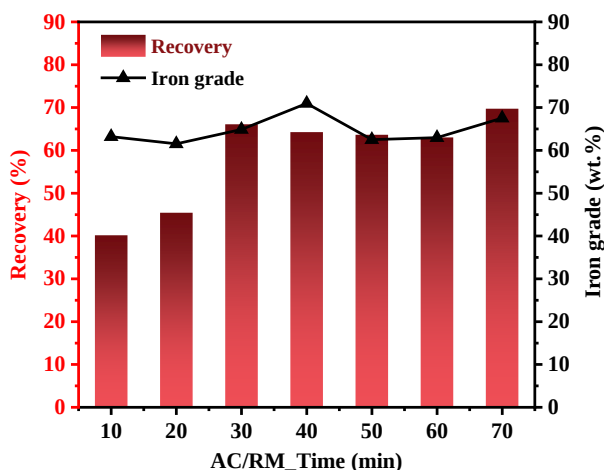


图 4-8 AC/RM 系统中还原时间的影响

Figure 4-8 Effect of restore time in AC/RM system

如图 4-8 所示，活性炭和赤泥在箱式炉中进行非接触还原时，10~20 min 内，铁回收率相对较低，分别为 40.2%和 45.4%，精矿 TFe 品位相对稳定，分别为 63.2 wt.%和 61.5 wt.%，这是由于还原时间较短，活性炭热解气未能充分还原赤泥中的氧化铁。

当还原时间升高至 30~70 min 时，铁回收率显著升高后基本保持稳定，精矿 TFe 品位也有所提升，40 min 时，精矿 TFe 品位达到峰值。由此可见，还原时间继续延长对铁回收的作用较小。综上考虑，仍选取 40 min 作为最佳还原时间。

4.3 本章小结

本章控制赤泥:还原材料质量比 1:2.5，升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，恒温还原时间 40 min。还原样品磨矿细度 75%，磁场强度 150 mT。对比不同温度下，石墨、活性炭和小麦秸秆在箱式炉中与赤泥进行接触和非接触还原，以及在管式炉 N_2 气氛

中非接触还原时，铁回收率的变化。结论如下：

（1）石墨还原赤泥时，在 900℃与赤泥于箱式炉中接触还原效果与管式炉 N₂ 氛围中非接触还原效果相当。箱式炉中磁选铁精矿品位 52.2 wt.%，铁回收率为 32.4%。管式炉精矿 TFe 品位 51.6 wt.%，铁回收率 32.7%。

（2）活性炭还原赤泥时，在箱式炉中还原效果好于管式炉，且最佳还原温度 1000℃。当进行接触还原时，磁选铁精矿品位 77.4 wt.%，铁回收率 66.3%。进行非接触还原时，精矿 TFe 品位 71.0 wt.%，铁回收率 64.3%。两种还原方式效果相当，考虑非接触还原时，有利于后续磁选工作，且活性炭可重复使用。故而确定非接触还原时综合效益更高。

（3）小麦秸秆还原赤泥时，在 1000℃于箱式炉中还原效果最佳。此时，精矿 TFe 品位 56.4 wt.%，铁回收率 54.7%。

第 5 章 生物质热解还原赤泥-磁选机理研究

前两章通过低温还原和中高温还原试验探索赤泥还原的优化条件,结果表明不同还原制度、磁选条件、以及接触方式和还原气氛都会对赤泥中铁回收率产生影响。为了解其中的机理变化,本章将通过 XRD、SEM-EDS、金相显微镜观察以及 MS 分析研究赤泥还原过程的物相转变,晶体形貌以及分布变化。

5.1 低温对赤泥还原影响分析

第 3 章已确定低温条件下,生物质的热解还原能力强于石墨(GP)和活性炭(AC)。因此,本节内容对小麦秸秆(WS)热解还原赤泥的机理进行分析,探讨赤泥在还原过程中的物相变化、形貌变化以及矿物分布情况。

5.1.1 XRD 分析

为探究低温阶段各因素对赤泥氧化铁的还原影响,以接触还原为例,对各因素的还原样进行 XRD 分析。

5.1.1.1 温度对赤泥中物相转变的影响

对 450 °C、500 °C、550 °C、600 °C 下的热解还原样品进行 XRD 分析,探索温度对赤泥中含铁物相转变的影响,结果如图 5-1 所示。

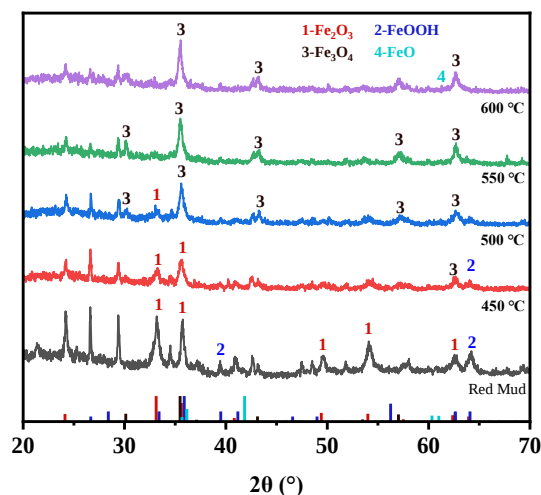


图 5-1 WS+RM 不同温度下接触还原样品的 XRD 图谱

Figure 5-1 XRD patterns of contact-reduced samples at different temperatures of WS+RM

由图可看出, 450℃时, 赤泥中的部分赤铁矿和针铁矿还原磁铁矿, 随着还原温度升高, 生物质热解更彻底, 产生的还原性气体增多, 加快赤铁矿的还原程度, 热解还原样中磁铁矿逐渐增加, 到 550℃时, 已未出现赤铁矿的衍射峰, 说明还原已进行完全。当温度继续升高至 600℃时, XRD 图谱中出现较弱孚式体衍射峰, 说明少部分磁铁矿出现过还原现象, 产生弱磁性 FeO, 从而影响赤泥的回收率, 其 XRD 分析结果与第 3 章试验结果基本一致。

5.1.1.2 物料对比对赤泥中物相转变的影响

对 RM:WS 质量比 1.5:1、1:1、1:1.5、1:2 的热解还原样品进行 XRD 分析, 其物相变化如图 5-2 所示。

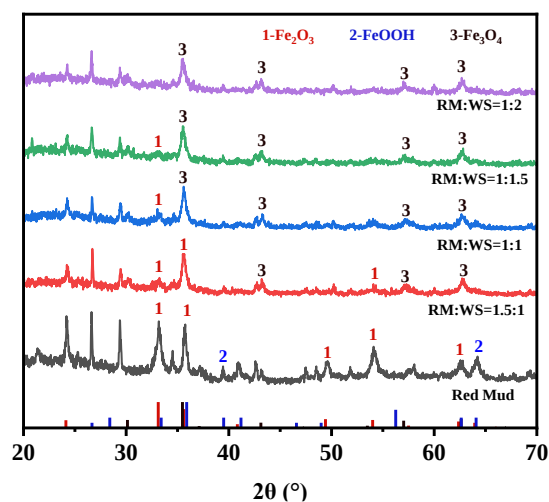


图 5-2 WS+RM 不同物料配比下接触还原样品的 XRD 图谱

Figure 5-2 XRD patterns of contact reduction samples with different material ratios of WS+RM

由图可看出, RM:WS 质量比 1.5:1 时, 仅有少量赤铁矿和针铁矿还原磁铁矿, 这是由于小麦秸秆掺量过少, 其热解产气较少, 未能充分还原赤泥中氧化铁, 随着小麦秸秆加入量增多, 还原样中 Fe_2O_3 衍射峰逐渐减弱, 当 RM:WS 质量比 1:2 时, 已未出现赤铁矿的衍射峰, 说明还原已进行完全。此时, 生物质热解产生的还原性气体足够用于赤铁矿的充分还原。因此, 热解还原样中磁铁矿逐渐增加。

5.1.1.3 还原时间对赤泥中物相转变的影响

对还原时间 10 min、20 min、30 min、40 min 的热解还原样品进行 XRD 分

析，其物相变化如图 5-3 所示。

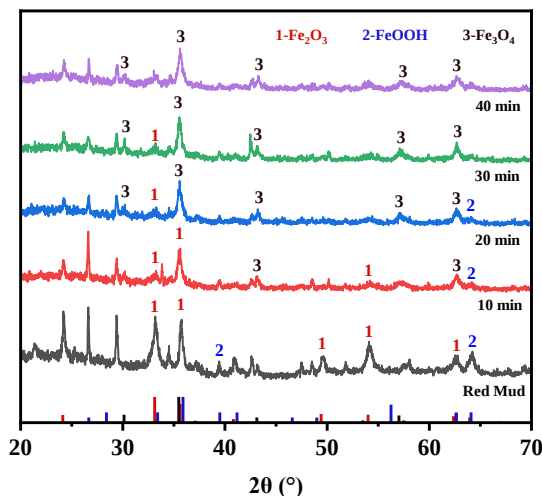


图 5-3 WS+RM 不同还原时间下接触还原样品的 XRD 图谱

Figure 5-3 XRD patterns of contact-reduced samples at different reduction times for WS+RM

由图可看出，赤泥在还原 10 min 时，样品还存在较多 Fe_2O_3 衍射峰。随着还原时间延长， Fe_2O_3 峰逐渐减弱。40 min 时，还原样中基本只有 Fe_3O_4 峰。说明随着反应时间延长，还原性气体与赤泥中的氧化铁进行充分的反应，促进含铁颗粒的聚集和粒度的扩大，有利于提高铁精矿的铁品位。此 XRD 分析结果也与第 3 章试验结果相印证。

5.1.1.4 升温速率对赤泥中物相转变的影响

对 5 °C/min、12 °C/min、18 °C/min、25 °C/min 不同升温速率的热解还原样品进行 XRD 分析，其物相变化如图 5-4 所示。

从图 5-4 可观察到，升温速率 5°C/min 时，还原样品中同时存在 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 衍射峰，说明此时赤泥还原不够充分。当升温速率升高至 12~18°C/min 时，未观察到 Fe_2O_3 的衍射峰，基本只有 Fe_3O_4 峰。随升温速率继续升高至 25°C/min。样品中又出现 Fe_2O_3 峰。说明升温速率较快或较慢时，赤泥中的含铁矿物均未能完全转化为磁铁矿。低升温速率虽然保障了生物质的充分热解，但阻碍了赤铁矿进入最佳还原温度的速率，导致还原气体的损失。相反，较高的升温速率缩短了热解时间，但却导致还原气体产生不足，阻碍铁氧化物向磁铁矿的转化。

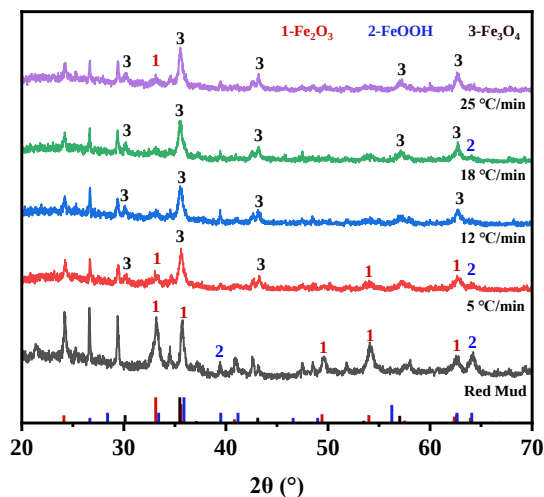


图 5-4 WS+RM 不同升温速率下接触还原样品的 XRD 图谱

Figure 5-4 XRD patterns of contact reduced samples at different heating rates of WS+RM

5.1.1.5 接触和非接触还原条件下赤泥的物相变化

为探究接触和非接触热解还原样品的物相转化和分布情况，分别对低温接触和非接触优化条件下的热解还原样品及精矿进行 XRD 分析，结果如图 5-5 所示。

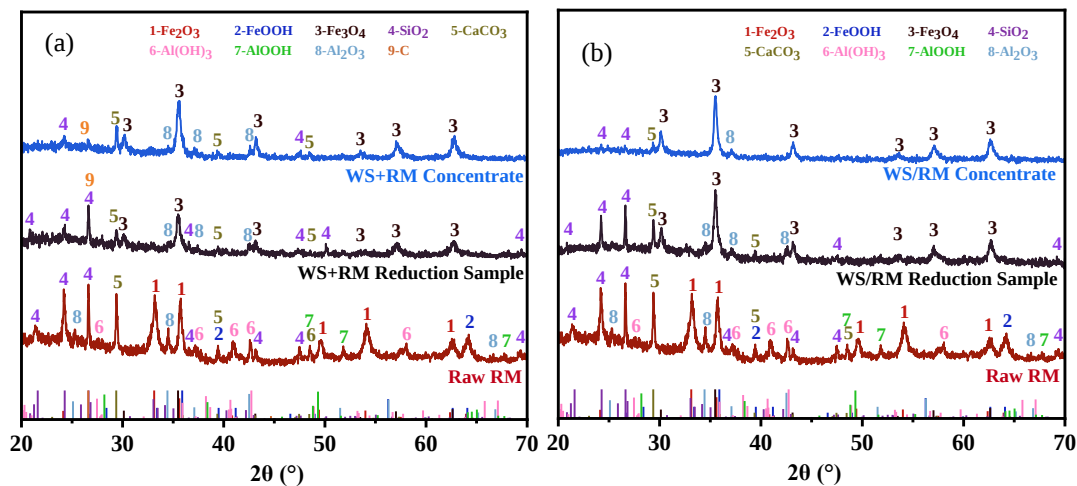


图 5-5 WS 低温热解还原赤泥时还原样和精矿的 XRD 图谱：

(a) 接触还原，(b) 非接触还原

Figure 5-5 XRD profiles of reduced samples and concentrates from WS low-temperature pyrolytic reduction of RM: (a) contact reduction, (b) non-contact reduction

通过图 5-5 (a) 可看出原赤泥含铁矿物以赤铁矿和针铁矿为主，因而原赤泥呈现红色。此外，还观察到较高石英衍射峰及方解石、软水铝石、一水铝石和氧

化铝等的微弱衍射峰。WS+RM 接触热解还原混料中赤铁矿 Fe_2O_3 和针铁矿 FeOOH 的衍射峰消失，并且出现磁铁矿 Fe_3O_4 的衍射峰，因此热解还原样品整体呈现为黑褐色。此过程中针铁矿 FeOOH 在高温下脱水形成赤铁矿 Fe_2O_3 ，然后在还原剂作用下继续还原为 Fe_3O_4 。此外，软水铝石和一水铝石失水分解形成氧化铝。同时可观察到较高 C 峰，这来源于小麦秸秆热解形成的生物炭。经磁选后，精矿中主要为磁铁矿及少量石英、碳酸钙、氧化铝和生物炭。

通过图 5-5 (b) 可看出 WS/RM 非接触热解还原后，赤泥中的物相转变情况和接触还原情况下基本一致，且磁铁矿衍射峰较高，精矿中杂质含量也较低，仅含少量石英、碳酸钙和氧化铝。

5.1.2 SEM-EDS 分析

分别对低温接触和非接触优化条件下的精矿进行 SEM 扫描及其对 Fe、Si、Al、O 和 C 元素的 Mapping 扫描，结果如图 5-6 所示。

从图 5-6 (a) 可以看到接触还原条件下磁选分离出的铁精矿粒度较细且分布均匀，同时存在较多含铝矿物，这是由于部分铝以同构置换的方式存在于针铁矿中，形成铝针铁矿。同时可观察到较多含硅矿物，一方面是由于热解还原不彻底，部分含铁矿物与硅氧化物发生反应形成铁橄榄石，另一方面是由于磁选过程中磁铁矿微粒絮凝成团，将部分石英颗粒包裹其中，从而造成精矿中硅含量较高。此外，精矿中也观察到少量生物炭颗粒，这是由于该温度下生物质热解产生的焦油未发生二次裂解而黏附到生物炭和赤泥颗粒表面，使颗粒间相互粘结形成磁性团聚体。此外，生物炭密度较小，湿法磁选过程中部分生物炭颗粒漂浮于水面之上，难以随水流冲走，从而被带入精矿中。

从图 5-6 (b) 可以看到非接触还原条件下磁选分离出的铁精矿仍可观察到 Fe、Al、Si、O、C 几种元素的分布，与接触还原不同的是精矿中硅含量较低，且 Si 与 Fe 的元素分布重合率较低，说明精矿中的硅主要以石英矿物形式单独存在，几乎未与铁结合形成硅铁矿物。

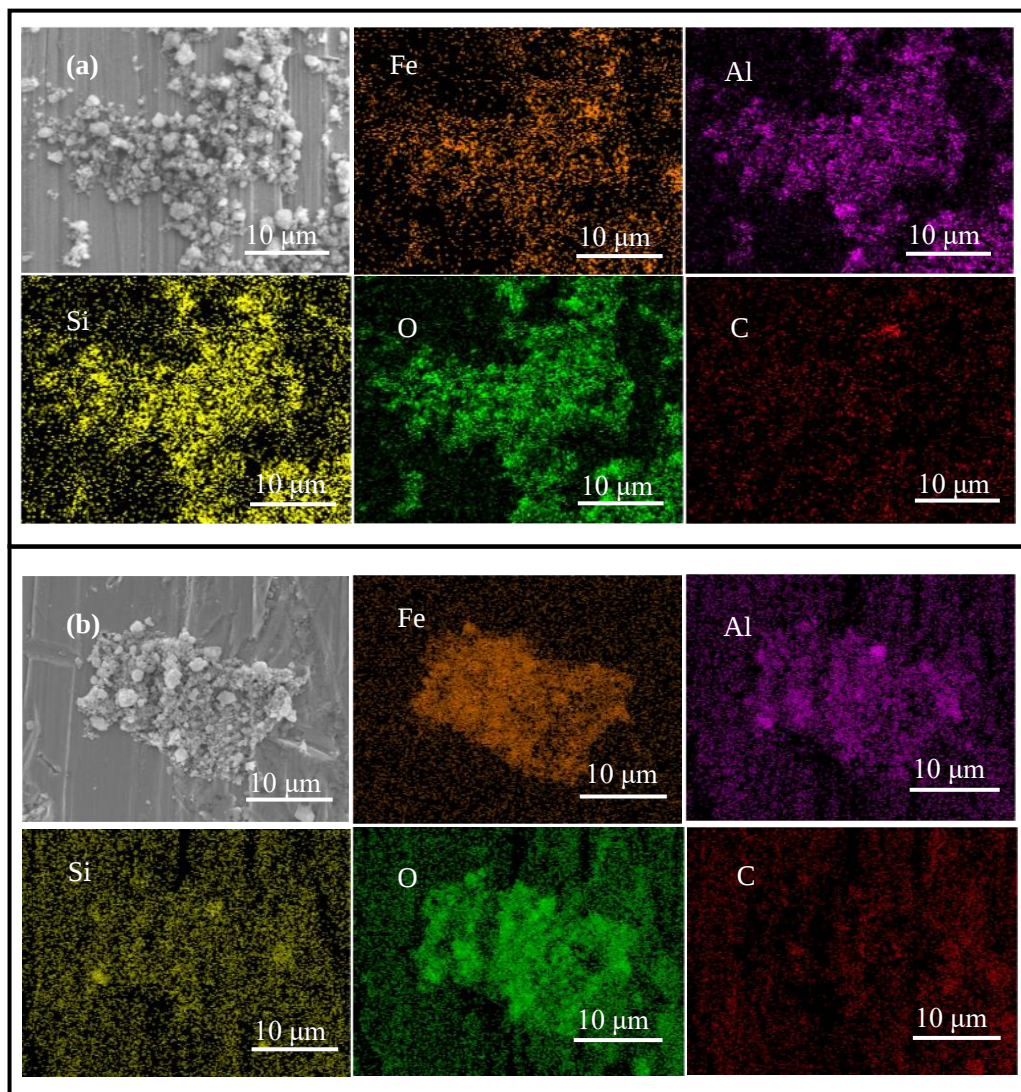


图 5-6 WS 低温热解还原赤泥时精矿的 SEM-EDS 分析结果：

(a) 接触还原，(b) 非接触还原

Figure 5-6 SEM-EDS analysis results of concentrate during WS low-temperature pyrolysis reduction of red mud: (a) contact reduction, (b) non-contact reduction

5.1.3 金相显微镜分析

对原赤泥、低温接触和非接触优化条件下的还原样品进行金相显微镜观察，结果如图 5-7 所示。

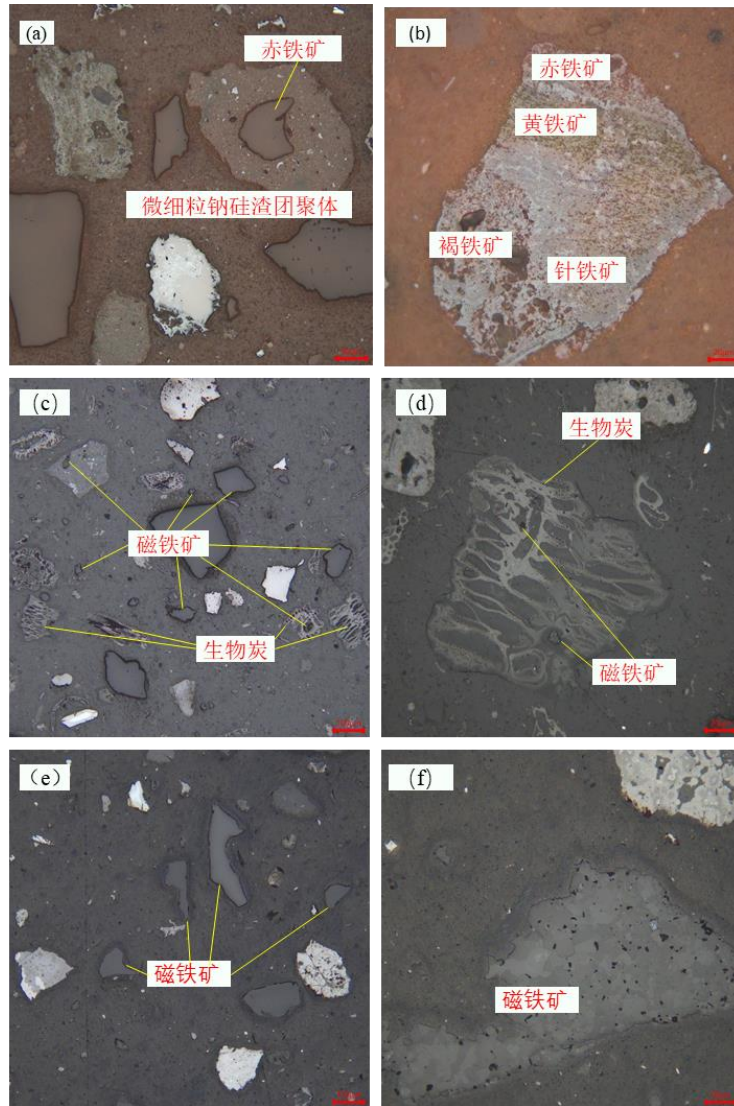


图 5-7 赤泥还原前后矿物嵌布特征：(a～b) 原赤泥，(c～d) WS+RM 还原样，
(e～f) WS/RM 还原样

Figure 5-7 Mineral embedding characteristics before and after RM reduction: (a～b) original RM,
(c～d) WS+RM reduced sample, (e～f) WS/RM reduced sample

从图 5-7 (a～b) 可看出，原赤泥中铁元素的赋存形态多样，其中以赤铁矿为主，部分赤铁矿解离度不高，存在于微粒钠硅渣中形成团聚颗粒，同时也与黄铁矿、褐铁矿和针铁矿集合体连生。和小麦秸秆接触热解还原之后，如图 5-7 (c～d) 所示，还原样品中可观察到磁铁矿晶体以及大量生物炭颗粒及碎屑，部分生物炭颗粒与磁铁矿相互粘结，且能观察到一些微粒磁颗粒填充在生物炭孔隙中。由此可解释接触热解时铁回收率和精矿 TFe 品位较低。而进行非接触热解时，如

图 5-7 (e~f) 所示, 还原样中杂质含量相对较低, 有利于后续磁选分离。

5.2 中高温对赤泥还原影响分析

第 4 章已确定中高温条件下, 小麦秸秆 (WS) 和活性炭 (AC) 的还原能力强于石墨 (GP)。因此, 本节内容对三者在中高温条件下还原赤泥的机理进行分析, 探讨赤泥在还原过程中的物相变化, 着重观察活性炭和小麦秸秆还原赤泥时的矿物形貌变化以及矿物分布情况, 并通过产气分析研究其对氧化铁还原的影响。

5.2.1 XRD 分析

5.2.1.1 GP 还原赤泥物相变化

分别对 700 ~ 1100℃温度范围内, GP/RM 于箱式炉和管式炉中的非接触还原样品进行 XRD 分析, 结果如图 5-8 所示。

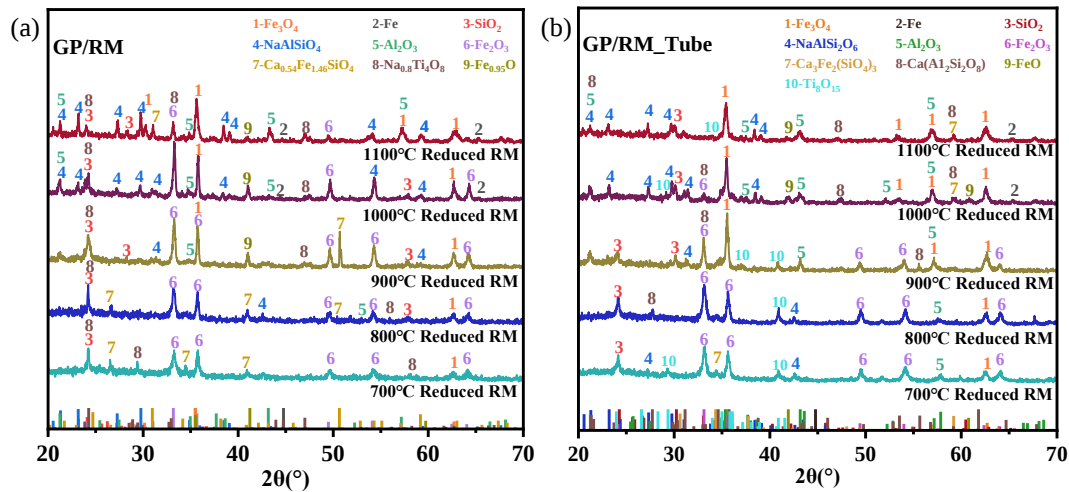


图 5-8 GP/RM 非接触还原样品的 XRD 图谱: (a) 于箱式炉中还原, (b) 于管式炉中还原

Figure 5-8 XRD patterns of GP/RM non-contact reduced samples:

(a) reduced in a box furnace, (b) reduced in a tube furnace

通过图 5-8 (a) 可看出, GP/RM 于箱式炉中进行非接触还原时。在 700 ~ 900℃范围内, 还原样品中铁峰主要为 Fe_2O_3 峰和部分 $\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_{1.56}\text{SiO}_4$, Fe_3O_4 衍射峰较弱, 1000 ~ 1100℃时, 还原样中的 Fe_3O_4 衍射峰明显增强, 同时出现较微弱的 $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 和 Fe 峰, 但仍存在少量 Fe_2O_3 。说明在箱式炉中进行 GP/RM 非接触还原时, 石墨结构较为稳定, 其气化程度较低, 产生的 CO 含量不足以将赤泥中的

Fe_2O_3 充分还原。

通过图 5-8 (b) 可看出, 于管式炉中进行 GP/RM 非接触还原时, 在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 范围内, 还原样品中铁峰与箱式炉中的还原样品类似。当温度升高至 900°C 时, 还原样中的 Fe_3O_4 峰最强且逐渐增多, 但仍存在部分 Fe_2O_3 衍射峰。温度继续升高至 1000°C 时, 还原样中主要为 Fe_3O_4 衍射峰, 还有较弱 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 FeO 和 Fe 峰, 同时存在少量 Fe_2O_3 。温度 1100°C 时, 还原样中 Fe_2O_3 衍射峰完全消失, 系统中的铁峰以 Fe_3O_4 、 FeO 和 Fe 为主。

对比箱式炉和管式炉两种设备中还原产物的物相转化情况, GP/RM 在管式炉中的还原效果更佳, 但总体还原程度不够充分。其 XRD 物相分析结果与 4.2.1 的试验结果基本一致。

5.2.1.2 AC 还原赤泥物相变化

对 $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ 温度范围内, AC+RM 于箱式炉中的接触还原样品进行 XRD 分析, 结果如图 5-9 所示。同时分别对该温度范围内的 AC/RM 于箱式炉和管式炉中的非接触还原样品进行 XRD 分析, 结果如图 5-10 所示。

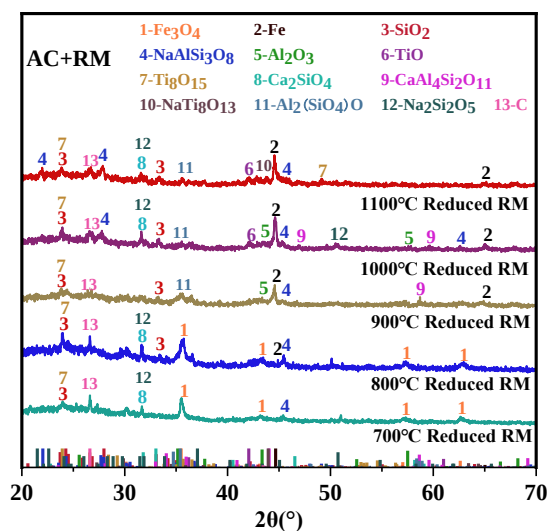


图 5-9 AC+RM 在箱式炉中接触还原样品的 XRD 图谱

Figure 5-9 XRD patterns of AC+RM contact-reduced samples in a chamber furnace

通过图 5-9 可看出, AC+RM 于箱式炉中进行接触还原时。在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 范围内, 还原样品中铁峰主要为 Fe_3O_4 , 800°C 时出现较弱 Fe 衍射峰。 900°C 时, Fe_3O_4 衍射峰消失, 转变为 Fe 峰。温度升高至 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 时, 还原样中的 Fe

峰增强。同时分离出更多氧化铝、硅钠渣等无磁性矿物的衍射峰。说明在箱式炉中进行 AC+RM 接触还原时，活性炭反应活性较高，其气化速率较快，活性炭的直接还原和还原气的间接还原作用共同促进赤泥中 Fe_2O_3 有效充分还原。其 XRD 分析结果与第 4 章试验结果一致。

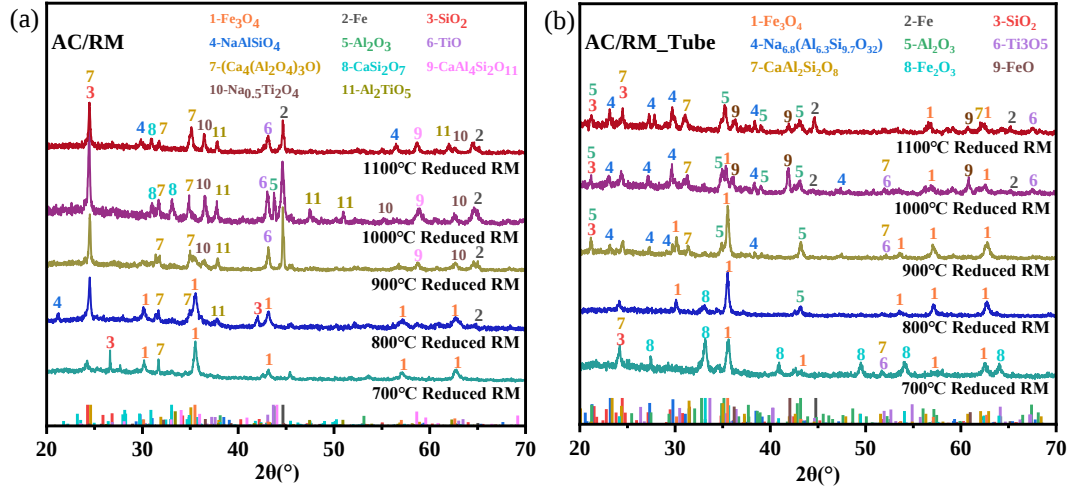


图 5-10 AC/RM 非接触热解还原样品的 XRD 图谱：（a）箱式炉，（b）管式炉 N_2 气氛

Figure 5-10 XRD patterns of AC/RM non-contact pyrolytic reduction samples:

(a) box furnace, (b) tube furnace N_2 atmosphere

通过图 5-10（a）可看出，于箱式炉中进行 AC/RM 非接触还原时。还原样品中铁峰变化和 AC+RM 接触还原时变化基本一致。其中 1000℃时，还原样中的 Fe 峰最强，且能观察到更多氧化铝、氧化钛和钙硅钠渣等物质的衍射峰。说明在箱式炉中进行 AC/RM 非接触还原时，其还原效果较好，且与接触还原时效果相当。说明活性炭作为还原材料时，其气化产生的还原气对赤泥中 Fe_2O_3 的间接还原起主导作用。

通过图 5-10（b）可看出，于管式炉中进行 AC/RM 非接触还原时。700℃时，还原样品中铁峰主要为 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的衍射峰，说明此温度下只有少量 Fe_2O_3 被还原，800℃时，还原样品中 Fe_3O_4 峰增强，同时还存在较弱 Fe_2O_3 峰。900℃时，还原样中 Fe_2O_3 完全消失，而 Fe_3O_4 峰强度最高。随着温度升高至 1000 ~ 1100℃时，还原样中出现 FeO 和 Fe 峰，但仍存在 Fe_3O_4 衍射峰。其还原程度不彻底主要由于石英管空间较大，通入 N_2 保证无氧环境的同时也降低了还原气的浓度，由此降低了反应速率。

对比箱式炉和管式炉两种设备中还原产物的物相转化情况，AC/RM 在箱式

炉中的还原时，900℃即可将 Fe_3O_4 全部还原成 Fe，而在管式炉中还原时，温度提升至 1100℃时仍存在 Fe_3O_4 峰，说明 AC/RM 在箱式炉中的还原效果更佳。以上 XRD 物相分析结果也与第 4 章的试验结果基本一致。

5.2.1.3 WS 还原赤泥物相变化

对 700~1100℃温度范围内，WS+RM 于箱式炉中的接触还原样品进行 XRD 分析，结果如图 5-11 所示。此外，分别对该温度范围内的 WS/RM 于箱式炉和管式炉中的非接触还原样品进行 XRD 分析，结果如图 5-12 所示。

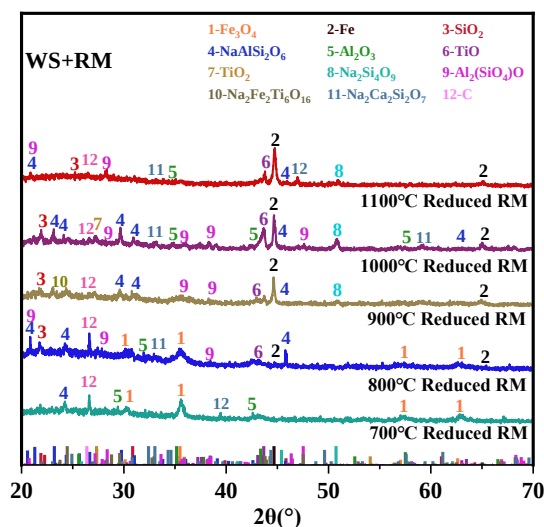


图 5-11 WS+RM 在箱式炉中接触还原样品的 XRD 图谱

Figure 5-11 XRD patterns of WS+RM contact-reduced samples in a chamber furnace

通过图 5-11 可看出，WS+RM 于箱式炉中进行接触还原。700℃时，还原样品中铁峰为 Fe_3O_4 ，说明该温度下赤泥中的 Fe_2O_3 已完全磁化，还原物主要为小麦秸秆热解以及生物油二次裂解形成的 CO 、 H_2 、 CH_4 等还原性气体。800~900℃时， Fe_3O_4 峰逐渐减弱，Fe 峰逐渐增强，同时出现微弱 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ 衍射峰。温度升高至 1000~1100℃时，还原样中的 Fe 峰继续增强， Fe_3O_4 峰完全消失。其中 1000℃时，还原样中出现更多氧化铝、氧化钛和钙铝硅钠渣等矿物的衍射峰。说明在箱式炉中进行 WS+RM 接触还原时，在较高温下，小麦秸秆热解形成的生物炭和气化还原气共同促进赤泥中 Fe_2O_3 还原。其 XRD 分析结果于 4.1.3 试验结果一致。

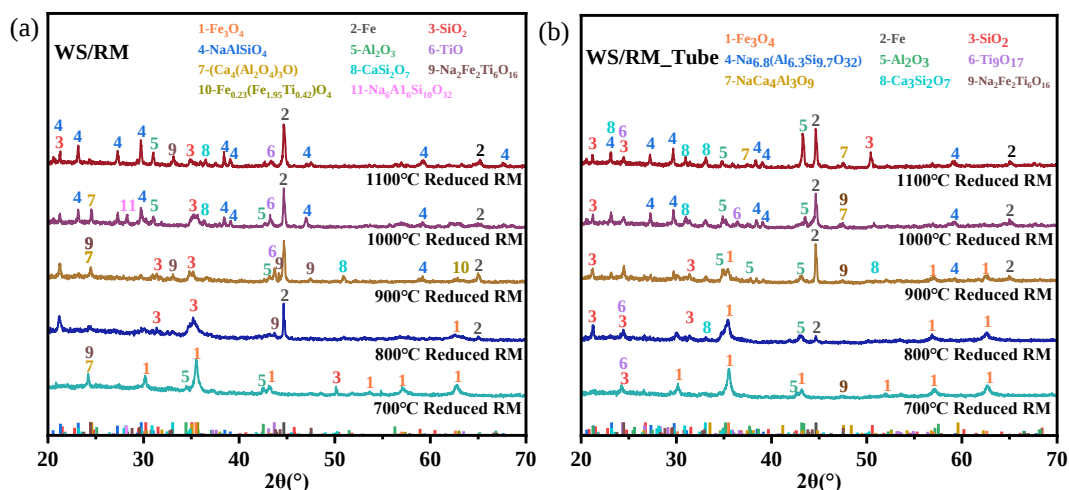


图 5-12 WS/RM 非接触热解还原样品的 XRD 图谱:

(a) 于箱式炉中还原, (b) 于管式炉中还原

Figure 5-12 XRD patterns of WS/RM non-contact pyrolytically reduced samples:

(a) reduced in a box furnace, (b) reduced in a tube furnace

通过图 5-12 (a) 可看出, 于箱式炉中进行 WS/RM 非接触还原时。700°C 还原样品中铁峰为 Fe_3O_4 。800 ~ 900°C 时, Fe_3O_4 峰逐渐减弱, Fe 峰逐渐增强, 同时检测到微弱 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ 和 $\text{Fe}_{0.23}(\text{Fe}_{1.95}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_4$ 衍射峰。还原样品中铁峰变化和 WS+RM 接触还原时变化基本一致。温度升高至 1000 ~ 1100°C 时, 还原样中以 Fe 峰为主, 同时还存在微弱 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ 峰及其他氧化铝、氧化钛和钙铝硅酸钠渣等无磁性矿物的衍射峰。

通过图 5-12 (b) 可看出, 于管式炉中进行 WS/RM 非接触还原时。在 700 ~ 800°C 范围内, 还原样品中铁峰主要为 Fe_3O_4 的衍射峰, 其中, 800°C 时开始出现较弱 Fe 峰。900°C 时, Fe 峰逐渐增强, Fe_3O_4 峰减弱。随着温度升高至 1000 ~ 1100°C 时, 还原样中仅存在 Fe 峰和微弱 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ 及其他无磁性矿物。

对比箱式炉和管式炉两种设备中还原产物的物相转化情况, WS/RM 在箱式炉中的还原效果略好。以上 XRD 物相分析结果也与第 4 章的试验结果基本一致。

5.2.2 SEM-EDS 分析

由还原试验研究和 XRD 分析可知, 活性炭和小麦秸秆作为还原材料时, 还原效果比石墨更好, 且于箱式炉中进行接触和非接触还原时, 还原效果相当, 所回收的铁精矿品位较高。因此, 为探究还原产物的微观结构变化以及磁选后

各成分的分布情况，分别对AC/RM和WS/RM在最佳条件下的还原样、精矿以及尾渣进行SEM-EDS分析。（在箱式炉中还原、还原温度1000℃、RM:AC质量比1:2.5、升温速率10℃/min、还原样品磨矿细度75%，超声时间5 min，磁场强度150 mT）。

5.2.2.1 活性炭还原过程中赤泥形貌变化

对最佳条件下 AC/RM 非接触还原的还原样品（图 5-13）、精矿（图 5-14）和尾渣（图 5-15）进行 SEM-EDS 分析。

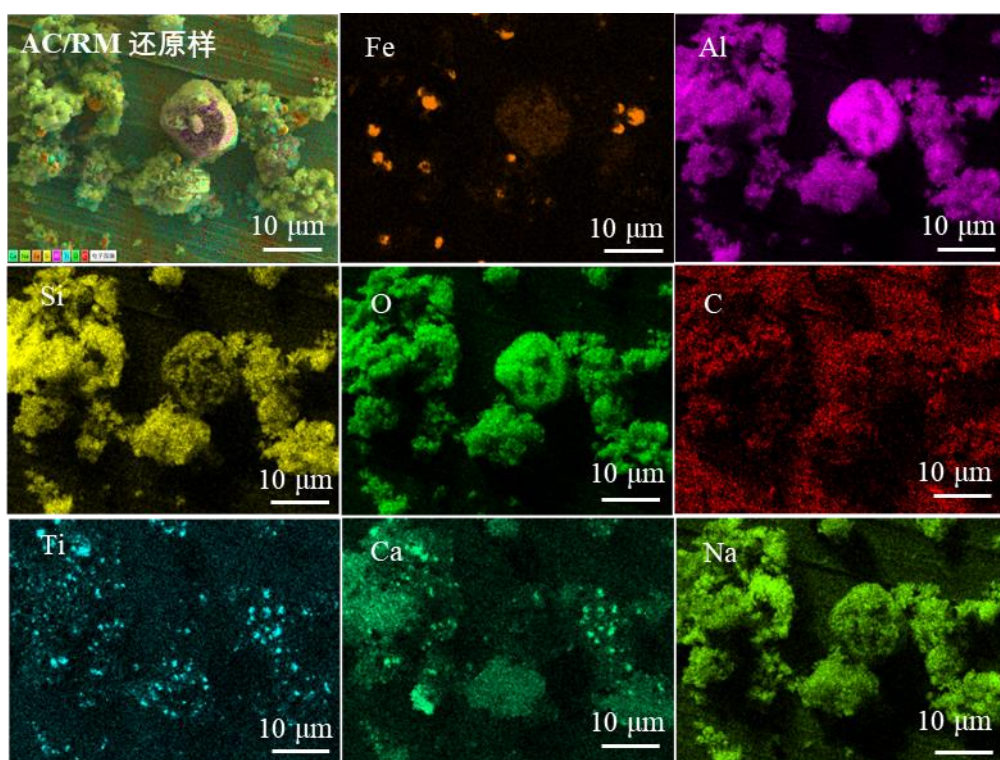


图 5-13 最佳条件下 AC/RM 还原样的 SEM-EDS 分析结果

Figure 5-13 SEM-EDS results of AC/RM reduced samples under optimal conditions

由图 5-13 可以看出，AC/RM 还原样中的 Fe 呈球状，结晶程度较高，与其他元素基本分离，说明高温下有利于铁晶体颗粒的长大以及促进含铁化合物的分解。此外，大部分铁颗粒被包裹于钙铝硅钠渣的集合体中，这是由于还原样品中的低熔点钙霞石等矿物在较高温下熔融呈液态将铁颗粒包裹其中。此外，铝、硅、钙、钠几种元素分布重合度较高，在 XRD 图谱中也分析出大量硅铝酸盐、石英、氧化铝等无磁性矿物，与 SEM-EDS 分析结果基本一致。

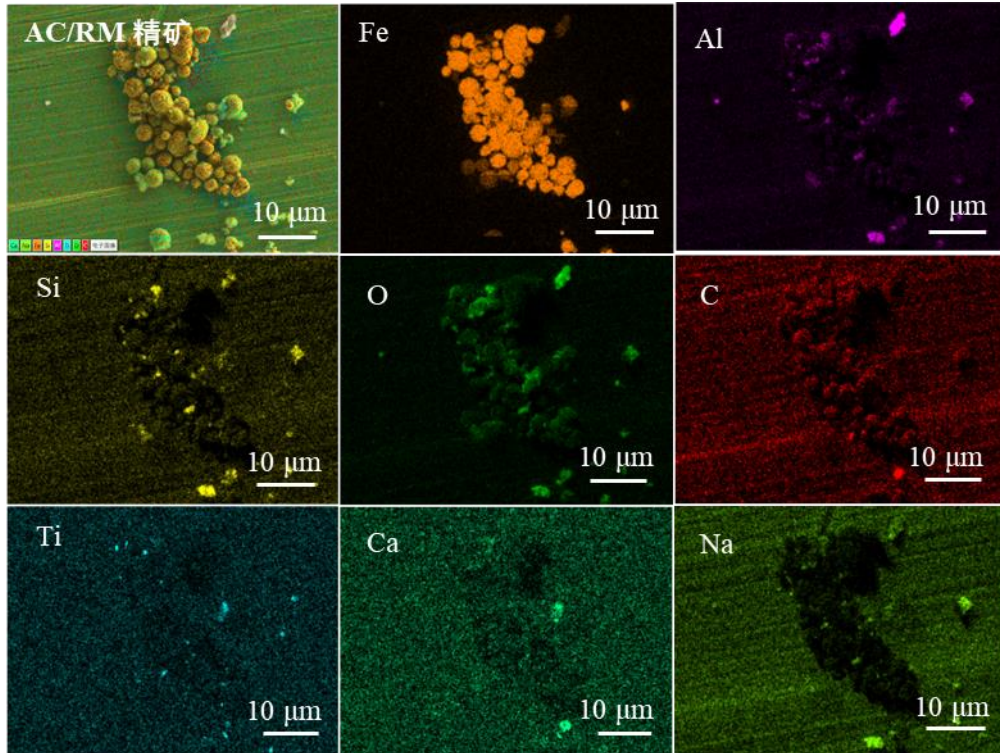


图 5-14 最佳条件下 AC/RM 精矿的 SEM-EDS 分析结果

Figure 5-14 SEM-EDS analysis results of AC/RM concentrate under optimal conditions

由图 5-14 可以看出, AC/RM 精矿中的 Fe 含量较高, 铁颗粒基本呈圆球状, 结晶度高, 说明还原样经后续磨矿、超声处理后, 可有效破坏钙铝硅钠渣的集合体, 提升铁颗粒的解离度。此外, 精矿中也观察到 Al、Si、Ti、Ca、Na 的零星分布, 说明精矿中存在少量氧化铝、石英、氧化钛等杂质, 这主要由于铁颗粒在磁场作用下产生磁偶极相互作用, 使铁磁颗粒相互吸引形成磁链或团簇, 并迅速吸附于石英管壁上, 期间则会携带部分杂质共同进入精矿内。此分析结果与第 4 章试验结果基本一致。

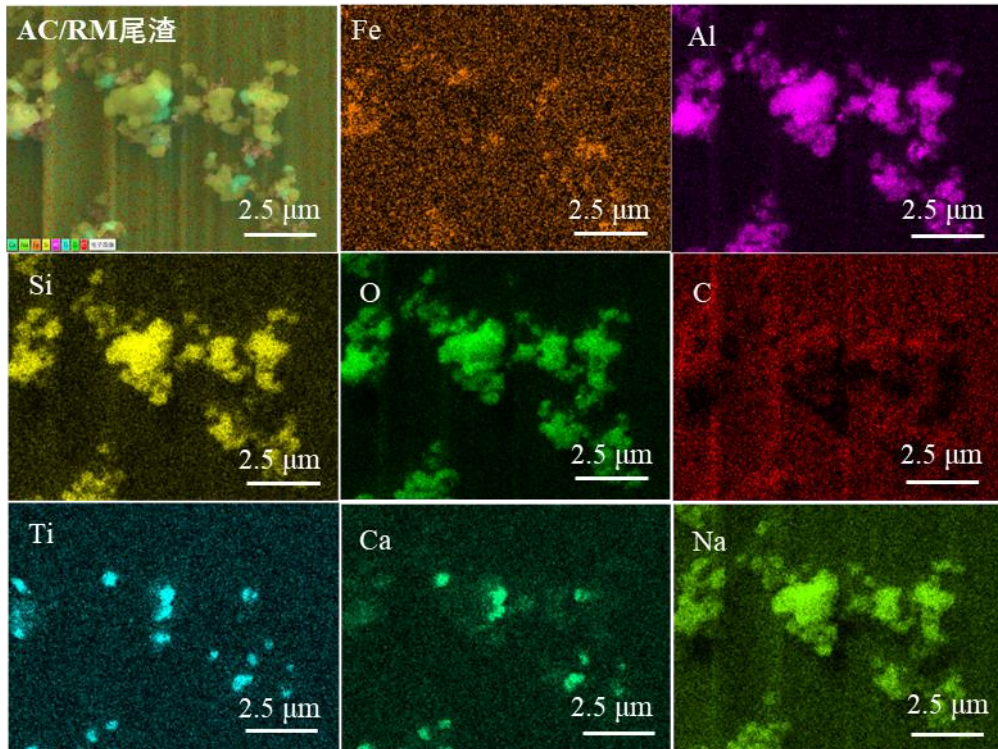


图 5-15 最佳条件下 AC/RM 尾渣的 SEM-EDS 分析结果

Figure 5-15 SEM-EDS analysis results of AC/RM tailings under optimal conditions

由图 5-15 可以看出, AC/RM 尾渣主要由硅酸盐、硅铝酸盐、钛酸盐、石英、氧化铝等无磁性矿物组成, 还包括少量铁元素。说明磁选处理可有效分离金属铁和其他杂质, 但磁选过程受磁场强度、水流速度、颗粒磁性和颗粒细度等因素的影响, 当铁颗粒较细时, 水流的冲刷力大于磁场吸力, 导致细粒金属铁被冲刷进尾矿中。此外, 部分包裹于钙铝硅钠渣集合体中的铁在磨矿过程中未完全解离而形成弱磁性团聚体, 其在磁选过程中由于颗粒间磁强差异, 难以随磁场运动而流失于尾矿中。此分析结果与第 4 章试验结果基本一致。

5.2.2.2 小麦秸秆还原过程中赤泥形貌变化

对最佳条件下 WS/RM 非接触还原的还原样品 (图 5-16)、精矿 (图 5-17) 和尾渣 (图 5-18) 进行 SEM-EDS 分析。

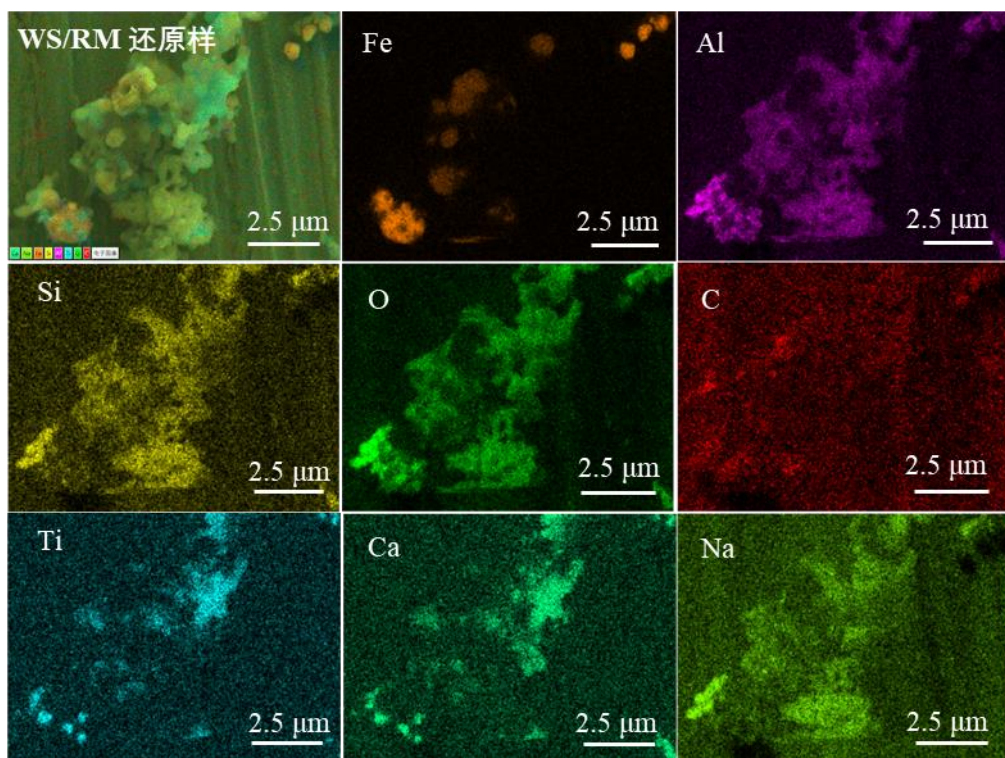


图 5-16 最佳条件下 WS/RM 还原样的 SEM-EDS 分析结果

Figure 5-16 SEM-EDS analysis results of WS/RM reduced samples under optimal conditions

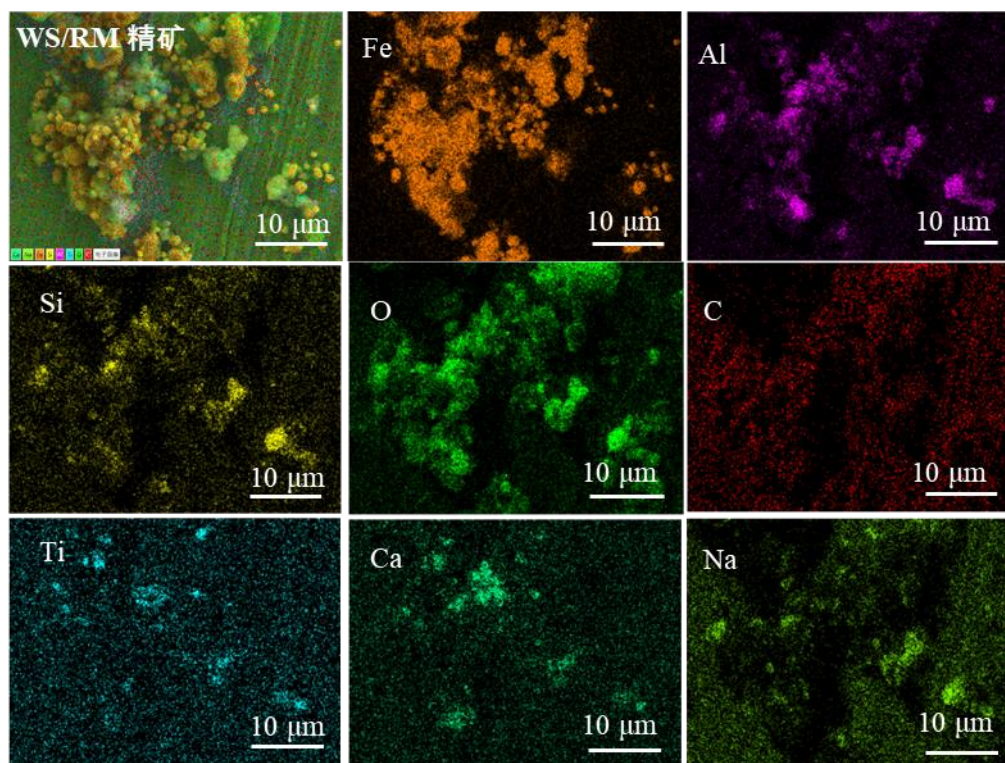


图 5-17 最佳条件下 WS/RM 精矿的 SEM-EDS 分析结果

Figure 5-17 SEM-EDS analysis results of WS/RM concentrate under optimal conditions

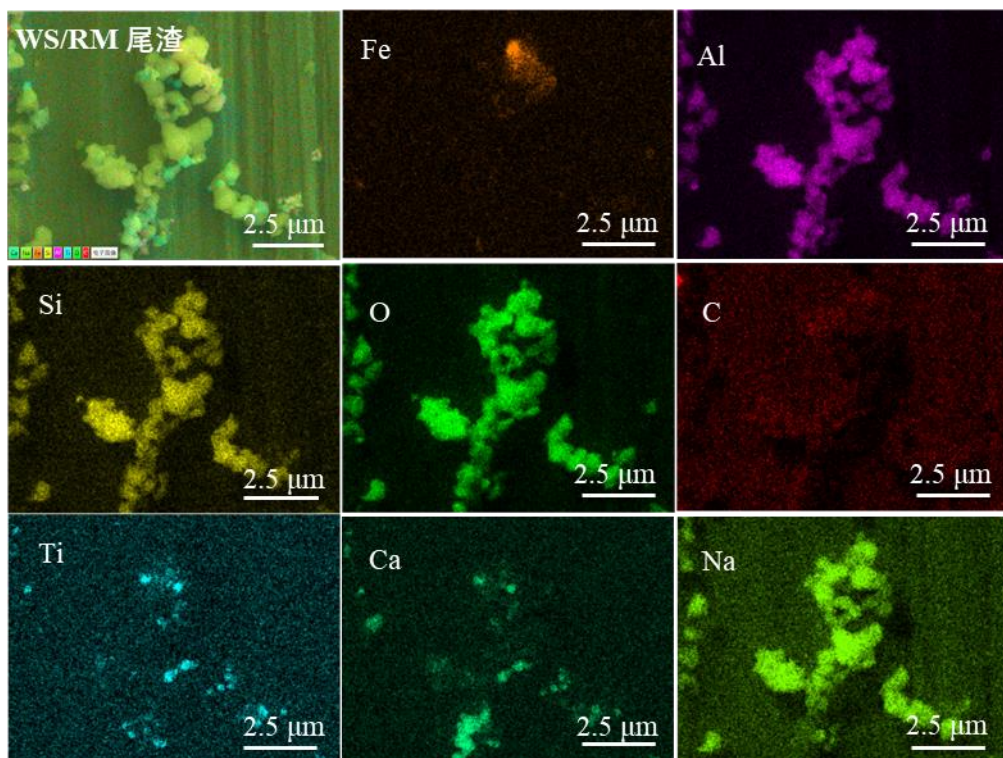


图 5-18 最佳条件下 WS/RM 尾渣的 SEM-EDS 分析结果

Figure 5-18 SEM-EDS analysis results of WS/RM tailings under optimal conditions

由图 5-16 可以看出，WS/RM 还原样中的元素分布和 AC/RM 还原样类似。铝、硅、钠、氧四种元素分布基本一致且聚集较为严重，结合 XRD 图谱分析，还原样中存在较多硅铝酸钠。此外，Fe 的分布同样呈球状或似球状，部分铁颗粒与其他元素分离，部分铁颗粒被包裹于钙铝硅钠渣的集合体中，还有部分铁颗粒表面附着硅、钛、钙、钠四种元素。结合 XRD 图谱，部分钛、钠与铁结合形成铁钛酸或铁钛酸钠，硅钙结合形成硅酸钙。

通过图 5-17 可知，经磨矿磁选后，WS/RM 精矿中的 Fe 含量较高，铁颗粒较细、呈圆球状、结晶度高并相互聚集在一起。其他元素则零散分布，结合 XRD 图谱分析，可观察到硅铝酸钠、铝酸钙、氧化钛、石英等杂质和铁钛酸或铁钛酸钠一类弱磁性矿物。此分析结果与第四章试验结果基本一致。

图 5-18 显示，WS/RM 尾渣主要由硅酸盐、硅铝酸盐、钛酸盐、石英、氧化铝等无磁性矿物组成，还包括少量铁元素。说明磨矿磁选可有效回收铁，但微细铁颗粒和含铁弱磁性结合体均会流失于尾矿，影响铁回收率。

对比低温还原条件下精矿的 SEM-EDS 扫描结果可看出，高温下铁精矿的结

晶度更高且铁颗粒形状规则呈球状，其变化机理如图 5-19 所示。

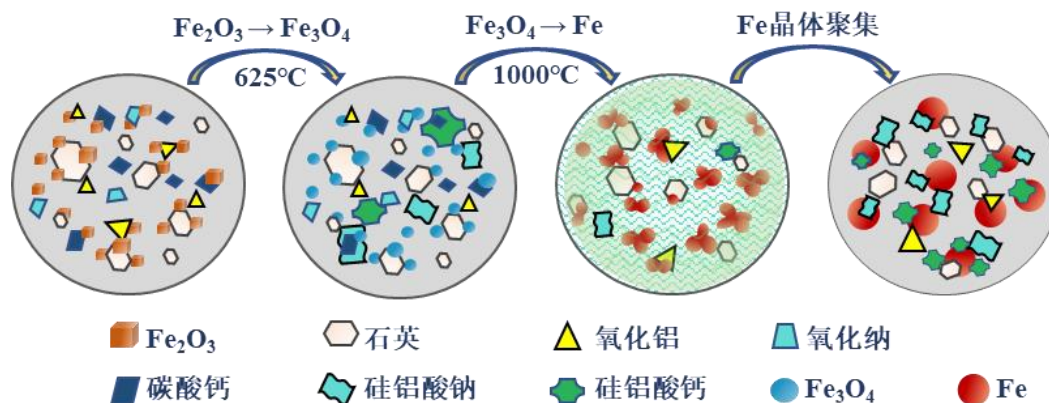


图 5-19 赤泥中铁矿物形貌变化机理

Figure 5-19 Mechanism of iron mineral morphology change in red mud

通过图 5-19 可看出，赤泥中 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 时的温度较低，样品中颗粒未出现熔融状态， Fe_2O_3 原位还原为 Fe_3O_4 颗粒间相对分散且晶体粒度较小。随温度继续升高还原样中的硅铝酸钠或硅酸铝钙逐渐熔化成液态，样品中的 Fe_3O_4 开始运移聚集并进一步还原为 Fe 同时促进 Fe 颗粒晶体的聚集和长大。还原过程结束后温度逐渐降低由于表面张力等作用，熔融态 Fe 颗粒逐渐收缩成球状部分包裹与钙归纳渣之中。

5.2.3 MS 分析

由还原试验研究、XRD 分析和 SEM-EDS 扫描结果可知，活性炭和小麦秸秆作为还原材料时，铁回收率、品位及对赤泥中氧化铁的还原效果均优于石墨。此外，活性炭还原时，还原样及精矿中铁的结晶程度和分散程度优于小麦秸秆。因此，本部分对活性炭、小麦秸秆以及二者分别与赤泥按质量比为 1:2.5 混合的样品（AC、WS、AC+RM、WS+RM）进行 MS 分析，以判断还原气产率对铁回收率的影响。结果如图 5-20 所示。

通过图 5-20 (a~d) 可知，AC、WS、AC+RM、WS+RM 四个样品热解产气主要集中于 200 ~ 400°C 和 800 ~ 1200°C 两个阶段，且 CO 和 CO_2 产率远高于 H_2 和 CH_4 的产率。因此，热解产气中，CO 对还原进程影响最大。从图 5-19 (a) 可看出，600°C 范围内，WS 的 CO 产率高于 AC。随着温度升高至 800°C，AC 中

CO 产率迅速升高, 且远高于 WS, 说明高温有利于 AC 和 WS 中 C 的气化, 促进 CO 的产出, 且 AC 的反应活性和固定碳含量高于 WS。对于 AC+RM 和 WS+RM 也呈现类型的变化趋势, 并且都低于 AC、WS 单独热解时的 CO 产量, 从而侧面证明 AC、WS 热解产出的 CO 基本用于赤泥中氧化铁的还原。

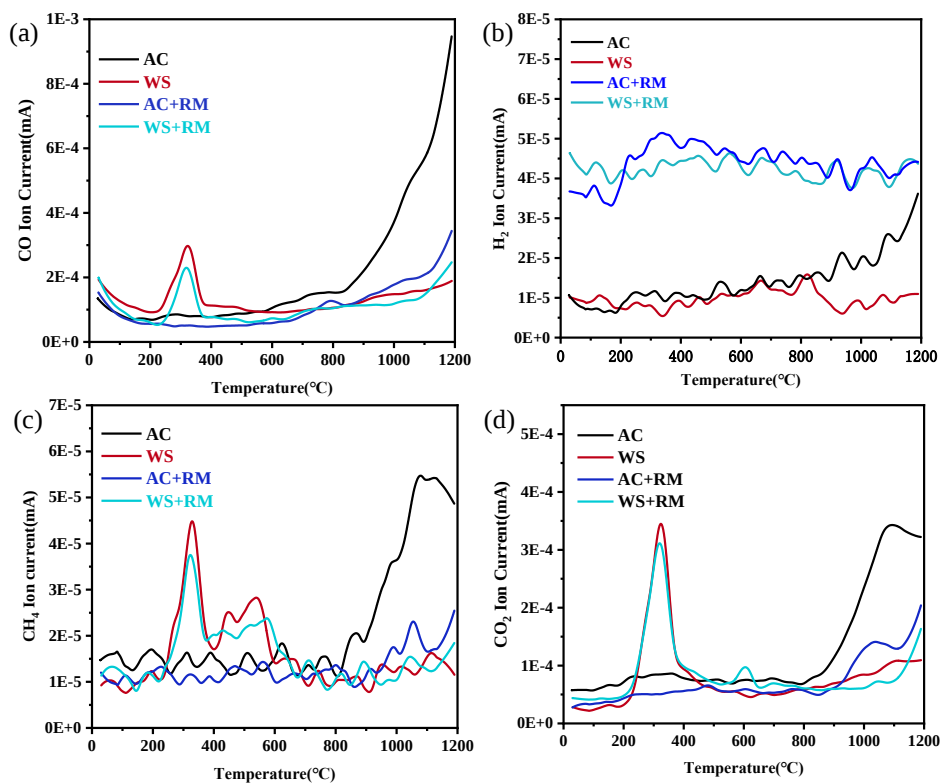


图 5-20 在 25 ~ 1200°C 范围内 MS 结果: (a) CO, (b) H₂, (c) CH₄, (d) CO₂

Figure 5-20 MS results in the range 25 ~ 1200°C: (a) CO, (b) H₂, (c) CH₄, (d) CO₂

5.3 生物质热解还原赤泥中氧化铁的机理

5.3.1 接触热解还原机理

生物质和赤泥接触还原过程如图 5-21 (a) 所示。通过上述分析可知, 生物质对赤泥中氧化铁的还原过程主要为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, 此外, 可能形成 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ 等中间产物。其还原机理如图 5-21 (b) 所示。从常温 ~ 200°C 主要为生物质和赤泥的失水阶段。随着温度升高, 生物质热解产气量增多, 并逐渐炭化形成疏松多孔结构; 生物质热解产气和生物炭共同将赤泥中氧化铁逐渐还原, 部分微细还原产物易填充至生物炭孔隙中。

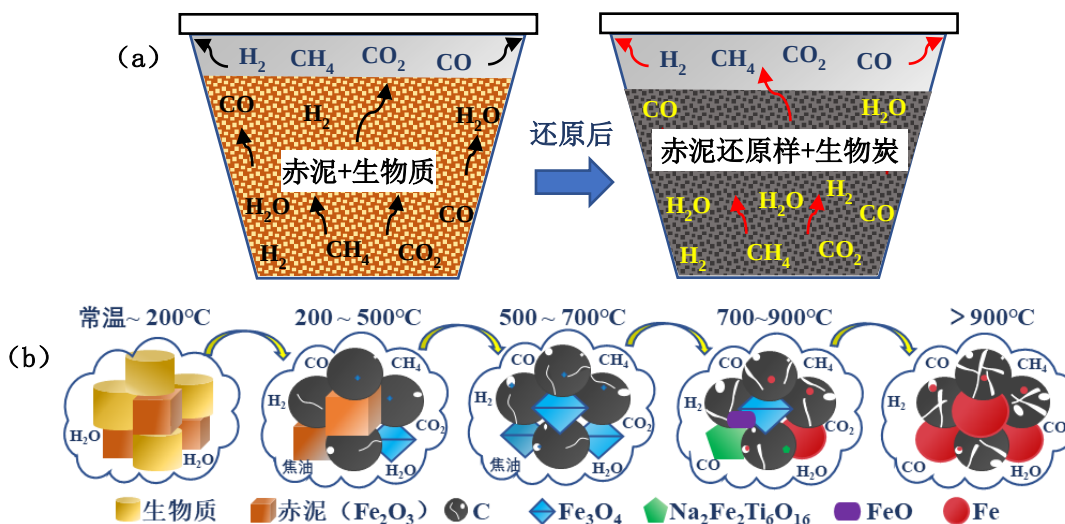


图 5-21 (a) 生物质和赤泥接触还原图示, (b) 生物质接触还原氧化铁机理

Figure 5-21 (a) Illustration of biomass and RM contact reduction, (b) Biomass contact reduction of iron oxide mechanism

5.3.2 非接触热解还原机理

生物质和赤泥非接触还原过程如图 5-22 (a) 所示, 生物质在升温过程中逐渐热解产生多种还原性气体, 将容器中的 O₂ 排出, 并迅速通过多孔坩埚底部扩散进入赤泥中反应, 使整个反应器处于无氧状态。其还原机理如图 5-22 (b) 所示, 主要为生物质热解产气将赤泥中氧化铁还原。生物质非接触热解还原赤泥中氧化铁的过程与接触热解时的还原过程和效果相似。中间产物主要为 Na₂Fe₂Ti₆O₁₆ 和 Fe_{0.23}(Fe_{1.95}Ti_{0.42})O₄。

5.3.3 N₂ 气氛下非接触热解还原机理

N₂ 气氛下生物质和赤泥非接触还原过程如图 5-23 (a) 所示。通过上述分析可知, N₂ 气氛下赤泥中氧化铁的还原过程和效果相对较差。该条件下还原机理如图 5-23 (b) 所示, 此条件下只有生物质热解产气将赤泥中氧化铁还原, 温度高于 1000°C 时, 中间含铁氧化物才能分解。其原因主要由于石英管空间较大, 生物质产气分布较为分散; 同时, 通入的 N₂ 进一步将还原气浓度降低; 此外, 石英管中的气体处于持续流动的状态, 导致还原气停留时间较短。以上多种原因共同造成赤泥中氧化铁还原效率降低。

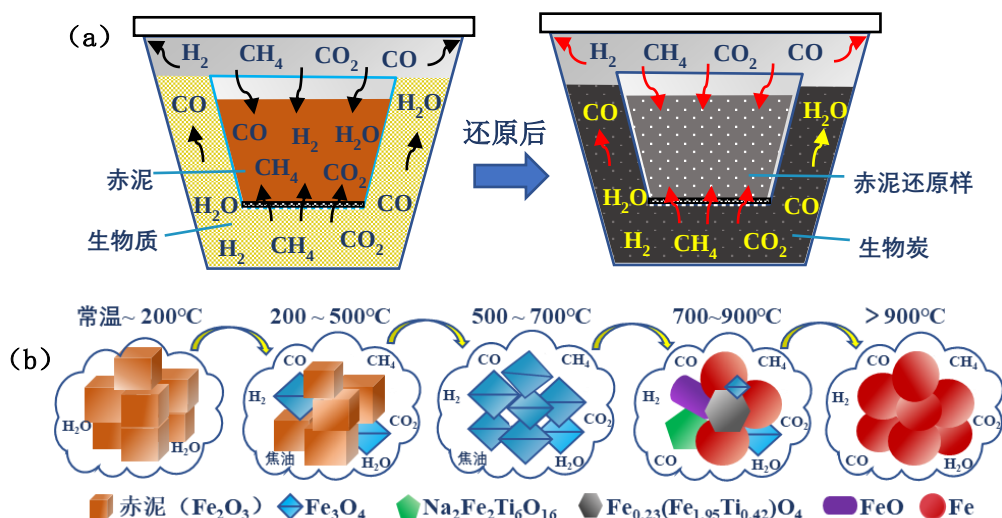


图 5-22 (a) 生物质和赤泥非接触还原图示, (b) 生物质非接触还原氧化铁机理

Figure 5-22 (a) Illustration of biomass and RM connected to non-contact reduction,

(b) Mechanism of non-contact reduction of iron oxide by biomass

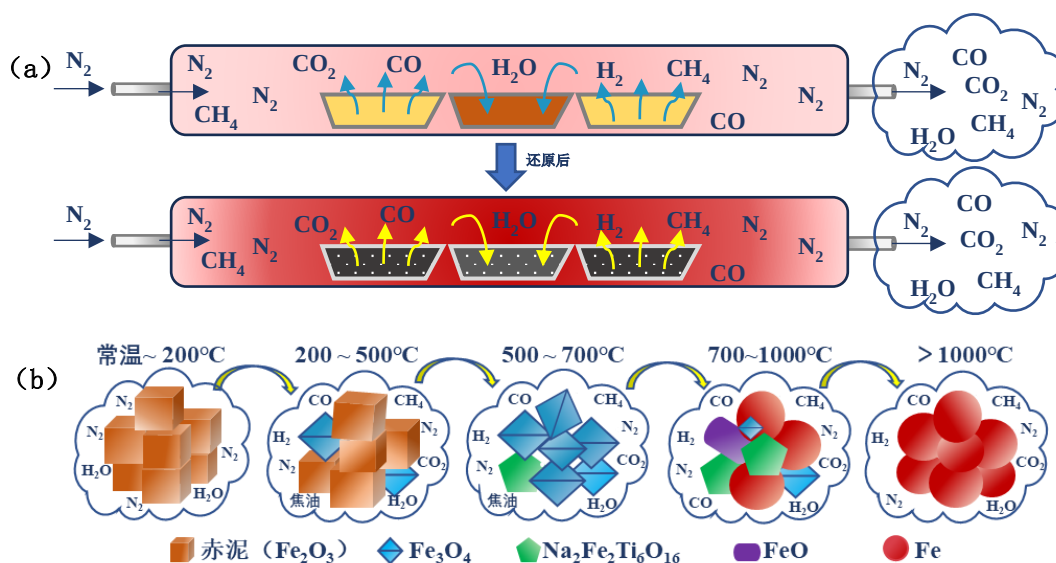

 图 5-23 (a) N₂ 气氛下生物质和赤泥非接触还原图示, (b) 氧化铁还原机理

 Figure 5-23 (a) Illustration of non-contact reduction of biomass and RM under N₂ atmosphere,

(b) Iron Oxide Reduction Mechanism

5.4 磁选机理分析

通过试验分析, 赤泥中铁回收率不仅与氧化铁还原程度有关, 后续磁选过程

也起到关键作用。磁选机理如图 5-24 所示。

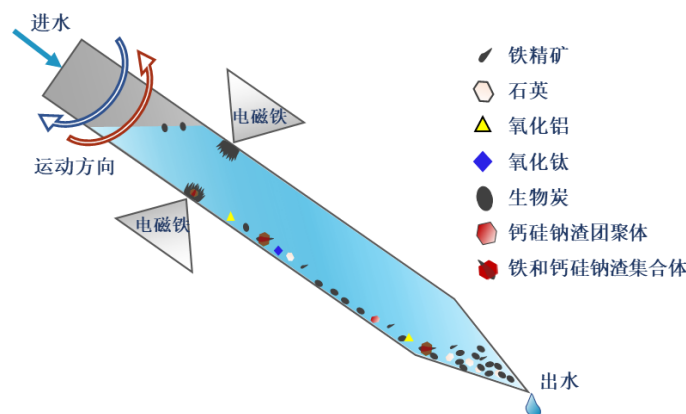


图 5-24 磁选机理示意图

Figure 5-24 Schematic diagram of magnetic separation mechanism

图 5-24 显示，赤泥还原样品中主要包括铁精矿、石英、氧化铝、氧化钛、生物炭、钙硅钠渣及其与铁精矿的集合体。在磁选过程中，大部分无磁性尾渣在随磁选管转动过程中随水流往下运移，而强磁性铁精矿迅速吸附于磁选管壁。但部分微细铁精矿由于所受水流的冲刷力大于磁吸力而进入尾渣。还有部分铁精矿在磨矿过程中未与熔融杂质完全分离而形成弱磁性结合体，其中大部分会随水流进入尾渣，但仍有一部分被吸附于管壁，随铁磁流体一起运动。此外，由于部分微粒生物炭表面附着焦油且密度较低而悬浮于水中，难以完全随水流下移动，最终进入精矿。

5.4 本章小结

本章主要对低温和高温阶段赤泥还原-磁选机理进行分析，主要结论如下：

(1) 在低温接触和非接触最佳还原条件下，XRD 数据显示，还原样中主要为 Fe_3O_4 峰，精矿中 Fe_3O_4 峰强度进一步增强。但在接触还原时，精矿的 SEM-EDS 结果中可观察到较多含硅矿物，主要由于还原过程中部分含铁矿物与硅氧化物反应形成铁橄榄石，以及磁选过程中磁铁矿微粒的絮凝作用将部分石英颗粒包裹其中，并带入精矿。同时也观察到少量生物炭颗粒，这是由于生物质热解产生的焦油黏附到生物炭和赤泥颗粒表面，使颗粒间相互粘结形成磁性团聚体进入精矿内。通过金相显微镜也可观察到，还原样品中部分生物炭颗粒与磁铁矿相互

粘结,且能观察到一些微粒磁颗粒填充在生物炭孔隙中。此外,生物炭密度较小,湿法磁选过程中部分生物炭颗粒漂浮于水面之上,难以随水流冲走,从而被带入精矿中。而在非接触还原时,同样可观察到精矿中 Fe、Al、Si、O、C 几种元素的分布,但硅含量明显较低,且 Si 与 Fe 的元素分布重合率较低,说明精矿中的硅主要以石英矿物形式单独存在,几乎未与铁结合形成硅铁矿物。

(2) 在高温还原条件下, GP/RM 非接触还原时, 900°C 还原样中的 Fe_3O_4 峰最强,但仍存在部分 Fe_2O_3 衍射峰。1000°C 时,还原样中主要为 Fe_3O_4 衍射峰,还有较弱 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、FeO 和 Fe 峰,同时存在微弱 Fe_2O_3 。1100°C 时, Fe_2O_3 衍射峰完全消失,系统中的铁峰以 Fe_3O_4 、FeO 和 Fe 为主。

(3) 于管式炉中进行 AC/RM 非接触还原时, XRD 数据显示, 1000~1100°C 下,还原样中出现 FeO 和 Fe 峰,但仍存在 Fe_3O_4 衍射峰其还原程度较不彻底。在箱式炉中进行 AC+RM 和 AC/RM 还原时,二者还原效果相当。1000°C 下还原样中的 Fe 峰最强,且能观察到更多氧化铝、氧化钛和钙硅钠渣等物质的衍射峰,从 SEM-EDS 也可观察到 AC/RM 还原样和精矿中的 Fe 呈球状,结晶程度较高,与其他元素基本分离。

(4) 进行 WS+RM 和 WS/RM 还原时。1000°C 时,还原样中的 Fe 峰增强, Fe_3O_4 峰完全消失,同时出现更多氧化铝、氧化钛和钙铝硅钠渣等矿物的衍射峰,其中 WS/RM 中可检测到微弱 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ 峰。结合 SEM-EDS 扫描结果,WS/RM 还原样中 Fe 的分布同样呈球状或似球状,部分铁颗粒与其他元素分离,部分铁颗粒被包裹于钙铝硅钠渣的集合体中,还有部分铁颗粒表面附着硅、钛、钙、钠四种元素。

第 6 章 效益分析

前文通过理论分析、试验探究和机理分析确定了生物质热解还原赤泥回收铁的可行性及其在低温和中高温下的最佳还原回收条件。本章则针对试验结果，讨论本研究应用于工业生产时的经济效益、环境效益和社会效益。

6.1 经济效益分析

6.1.1 成本构成分析

(1) 原料成本分析：赤泥作为炼铝尾渣，可免费获得。本研究采用农林废弃生物质还原赤泥中氧化铁，以 100 万吨/年的赤泥处理量计算。各种农林废弃物成本主要来自人工收集和运费，约 100 元/吨。还原为磁铁矿时，按赤泥:生物质质量比为 1:2 来计算，100 万吨赤泥需要 200 万吨生物质，成本约为 20000 万元。还原为零价铁时，按赤泥:生物质质量比为 1:2.5 来计算，100 万吨赤泥需要 250 万吨生物质，成本约为 25000 万元。

(2) 还原-磁选过程耗电力成本分析：当还原产物以磁铁矿为主时，其最佳还原温度集中于 550 ~ 625℃之间，用电量约为 50 kWh/吨赤泥，处理 100 万吨赤泥的总用电量为 5000 万 kWh，工业用电收费约 1 ~ 2 元/度，按 1.5 元/度计算，此时电力成本约为 7500 万元。当还原为零价铁时，其还原温度集中于最佳 900 ~ 1000℃，此时用电量约为 65 kWh/吨，总用电量为 6500 万 kWh，电力成本约为 9750 万元。

(3) 折旧、人工等其他成本分析：低温下设备维护及人工成本按 35 元/吨计算，处理 100 万吨赤泥所需费用共 3500 万元。高温下设备维护及人工成本按 45 元/吨计算，处理 100 万吨赤泥所需费用共 4500 万元，。

6.1.2 收入构成分析

1 吨赤泥的可回收约 0.35 吨磁铁矿，当前我国磁铁矿价格约为 900 元/吨，100 万吨赤泥获得的磁铁矿的产值为 31500 万元。1 吨赤泥可回收约 0.3 吨铁精矿，铁精矿价格为 1100 元/吨，故铁精矿的产值为 33000 万元。在磁铁矿形成体系中，生物质热解后固定碳含量约为 40%，生物质用量为 200 万吨，则生物炭

产量为 80 万吨，生物炭价格通常为 800 ~ 4000 元/吨，按 1000 元/吨计算，其产值为 80000 万元。在铁精矿形成体系中，生物质热解后固定碳含量约为 28%，生物质用量为 250 万吨，生物炭产量为 70 万吨，产值为 70000 万元。在磁铁矿形成体系中，100 万吨赤泥可产生 65 万吨尾矿，可用于建材领域，磁选尾矿售价约 100 元/吨，其产值为 6500 万元。在铁精矿形成体系中，尾矿产率约为 70%，则 100 万吨赤泥可产生 70 万吨尾矿，其产值为 7000 万元。

将各项成本及收入汇总于表 6-1，可以看出，赤泥年处理量为 100 万吨条件下。将赤泥还原为磁铁矿时，净利润约为 33250 万元。还原为零价铁时，其净利润约为 33100 万元。

表 6-1 赤泥回收铁经济效益分析（以赤泥处理量 100 万吨/年计算）

Table 6-1 Analysis of economic benefits of iron recovery from red mud (calculated on the basis of red mud processing capacity of 1 million tons/year)

回收产物		磁铁矿	铁精矿
成本构成（万元）	生物质成本	20000	25000
	电力成本	7500	9750
	其他成本	3500	4500
收入构成（万元）	铁矿	31500	33000
	尾矿	6500	7000
	生物炭	80000	70000
净利润（万元）		87000	70750

6.2 生态环境效益分析

还原赤泥中氧化铁的原料主要为生物秸秆固体废弃物，协同处置两种固废可以实现以废治废、固体废弃物高值化、资源化的意义。其环境效益主要表现为以下四个方面：

（1）减少赤泥长期堆存引发的环境问题。我国赤泥正以每年超过 1 亿吨的速度不断增加，大量赤泥仍以堆存处置为主，且堆存量已超过 10 亿吨。由于赤泥具有强碱性，成分复杂等特点，长期堆存会造成土壤盐碱化、沼泽化、降低土壤中微生物的活性，抑制植物正常生长，使水体的 pH 值和总硬度升高，污染周

围地下地表水和土壤。此外，赤泥的粒度较细，干法堆存的赤泥经脱水风化后易四处飞扬，形成赤泥粉尘，这不仅会污染当地的大气环境，破坏生态平衡，还会对人体健康产生不利影响，甚至导致溃坝、滑坡等事故的发生。对赤泥进行资源化回收利用，可有效减少赤泥堆存量，从而降低赤泥堆存的环境污染问题。

(2) 降低农林废弃物不合理处置引发的环境问题。我国农林业有机固废年产量约达到 40 亿吨。现已有技术将林业固废转化为生物质燃料或发电，或生产人造板、复合材等。农业固废推进秸秆还田、生物质发电、食用菌栽培等高值化利用。但农林固废年产量极高，大部分农林固废仍未得到妥善处置。利用生物质热解还原赤泥中的氧化铁，可进一步提高农林固体废弃物的利用率。减少秸秆焚烧引起的空气污染、火灾隐患以及长期堆存引发的病虫害滋生等环境问题。

(3) 降低铁矿石、煤矿以及天然气等矿产资源过度开采引发的环境问题。随着工业化进程发展，我国对各种矿产的需求量日益提升。而矿产资源的过度开发容易造成耕地损毁、水土流失、滑坡等地质灾害。赤泥中铁资源丰富，作为二次资源循环利用可降低铁矿石的开采，同时生物质的协同处置可进一步降低煤、天然气等矿产资源的消耗。从而降低不合理开采矿产资源引发的环境灾害。

(4) 改善酸性土、风沙土及盐碱土等土壤问题。赤泥生物质非接触还原选铁后可得到单独生物炭和富含氧化铝及黏土矿物的碱性尾渣，可用于酸性土壤的改良。其次，生物炭疏松多孔、比表面积大，可吸附和缓释氮、磷、钾等营养元素，在风沙土中施用生物炭粘土矿物尾渣，可提升土壤团聚力和土壤肥力。对盐碱地施用生物炭可提高有机碳含量、阳离子交换容量、提升土壤通透性等多重作用，从而降低土壤盐分，从而实现多种问题土壤的改良。

6.3 社会效益分析

当今，固废资源化回收利用成为重要发展途径，综合回收赤泥中的铁资源，不仅能解决赤泥大量堆存导致的生态环境污染和土地占用问题，而且能够大幅缓解我国铁矿石严重依赖进口的不利局面。同时，生物质的协同处置还能降低煤矿、天然气等矿产资源的消耗。符合我国可持续发展战略。

此外，目前我国赤泥综合利用率不超过 15%，而“十四五”规划明确要求赤泥综合利用率达 40%，综合回收赤泥中的铁是实现路径之一，可有效提高赤泥利用

率。并且可有效带动产业发展和增加就业机会，促进国内经济发展。

其次，赤泥回收磁铁矿或铁精矿，可同时产出生物炭、富硅铝尾渣。其中磁铁矿可应用于冶金或钢铁工业、制造磁性材料以及废水处理中作为磁絮凝剂、磁吸附剂等。生物炭也可广泛应用于土壤修复、废水处理等方面。而磁选尾渣也可用于水泥、路基、砖瓦等建材的制造，也可作为土壤改良剂应用于环保领域。

因此，本研究利用生物质还原回收铁在环保、经济和社会方面具有多重效益，可解决多种实际问题，达到以废治废、固体废弃物资源化、高值化的目的。其综合效益如图 6-1 所示。

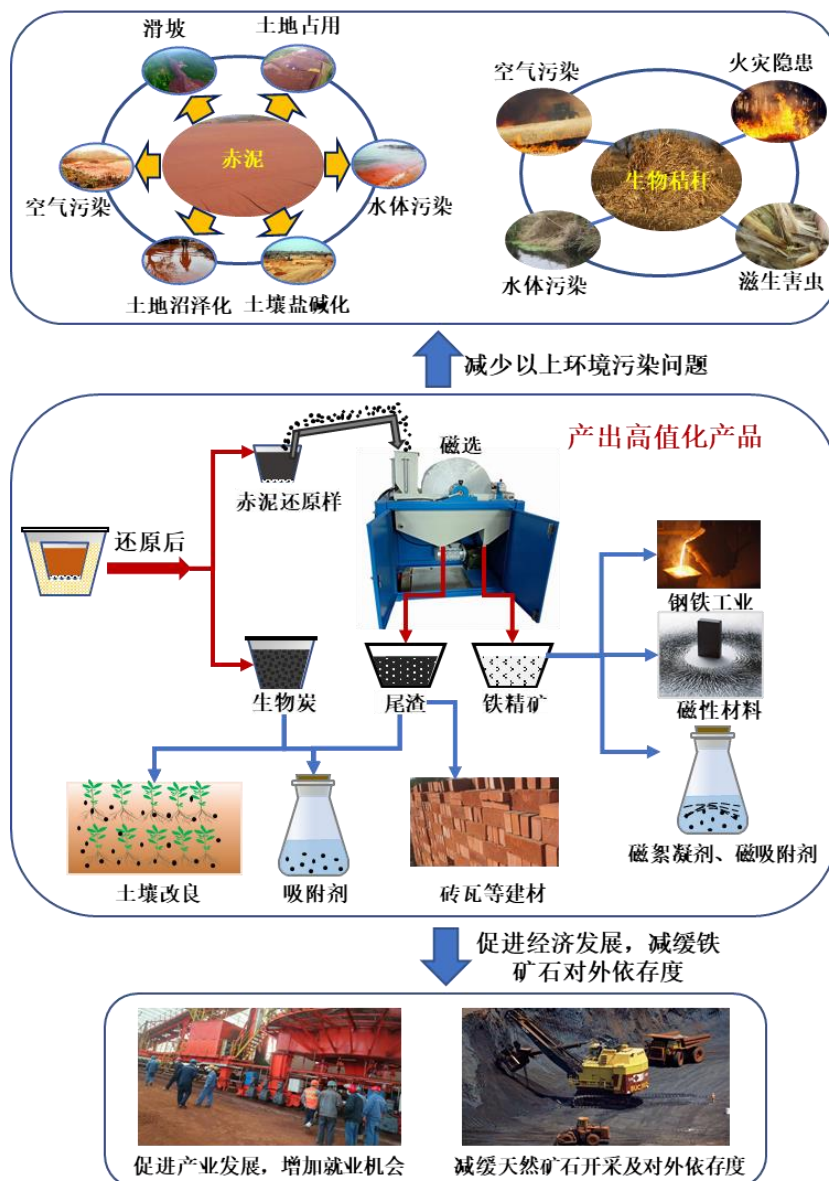


图 6-1 生物质-赤泥协同处置回收铁的综合效益

Figure 6-1 Combined benefits of biomass-red mud co-disposal for iron recovery

第 7 章 结论与建议

7.1 结论

本文研究了不同还原材料对赤泥中氧化铁的还原特性，分别在低温（300 ~ 650°C）和中高温（700 ~ 1200°C）条件下进行赤泥和还原剂的接触和非接触试验研究，得出赤泥最佳还原制度。利用 XRD、SEM-EDS 等技术手段结合热力学计算从微观层面分析赤泥还原过程中的物相转变规律、形貌变化和元素分布情况。本文主要结论如下：

（1）生物质经过热解后产生 CO、H₂、CH₄ 及 BC（生物炭），通过热力学计算可知四者对赤泥中 Fe₂O₃ 向 Fe₃O₄、FeO 的转化相似。且在低温下，CO、H₂ 作还原剂的反应比 C 更易进行。此外，赤泥还原过程中形成的 FeO 极易与 SiO₂ 和 Al₂O₃ 反应形成铁橄榄石和铁铝尖晶石，二者在较高温度下才能分解为 Fe，导致铁回收率和品位下降。

（2）低温还原时，生物质的还原效果优于活性炭和石墨，还原产物以 Fe₃O₄ 为主。以小麦秸秆进行非接触热解还原时，效果更佳。热解还原-磁选最佳条件：还原温度 625°C，RM:WS 质量比 1:2.5，升温速率 10°C/min，总还原时间 130 min（升温时间 60 min + 恒温时间 70 min），磨矿细度为-30 μm 含量 75%、磁场强度为 150 mT。此时精矿 TFe 品位为 54.8 wt.%，铁回收率为 36.9%，。

（3）中高温还原时，活性炭和小麦秸秆的还原效果优于石墨，还原产物主要为 Fe。最佳还原条件：温度为 1000°C，赤泥:还原材料质量比为 1:2.5，升温速率为 10°C/min，总还原时间 140 min（升温时间 100 min + 恒温时间 40 min）。还原样品磨矿细度为 75%，磁场强度为 150 mT。活性炭还原赤泥时，在箱式炉中接触和非接触还原效果相当，且优于管式炉中还原。在箱式炉中接触还原时，铁精矿品位为 77.4 wt.%，铁回收率为 66.3%，非接触还原时，精矿 TFe 品位为 71.0 wt.%，铁回收率为 64.3%。小麦秸秆于箱式炉中非接触还原赤泥时，精矿 TFe 品位为 56.4 wt.%，铁回收率为 54.7%。

（4）利用生物质热解还原赤泥中的 Fe₂O₃，在不同温度范围内可获得不同形态的含铁精矿。若工业化应用，有利于提升固体废弃物综合利用效率，具有较高的经济、环境、社会效益。

7.2 建议

（1）赤泥回收的铁精矿中少量铝难以分离，后续应优化铁铝分离工艺，提高铁精矿品位。并且根据生产工艺，研发新式生产设备并简化冶金流程，提高赤泥中铁精矿的分离效率。

（2）提高生物炭及磁选尾渣综合利用效率，将其用于制备吸附剂、土壤改良剂、砖瓦建材等，以提高尾渣综合利用率，实现大宗固废全量化利用，减少环境污染。

参考文献

- [1] 红土镍矿资源现状及冶炼技术研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2023 (09):2975-2997.
- [2] 刘凤琴, 邱定蕃, 顾松青, 等. 我国铝冶炼工业的竞争力分析及发展趋势[J]. 工程科学学报, 2022 (04):561-572.
- [3] Gao Y, Zhang J, Chen C, et al. Functional biochar fabricated from waste red mud and corn straw in China for acidic dye wastewater treatment [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 320: 128887.
- [4] Wang L, Sun N, Tang H, et al. A review on comprehensive utilization of red mud and prospect analysis [J]. Minerals, 2019, 9(6): 362.
- [5] Archambo M, Kawatra S K. Red mud: Fundamentals and new avenues for utilization [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2020, 42(7): 427-450.
- [6] Aslam M M A, Sun T, Dai M, et al. Technologies for recovery of iron from red mud: Processes, challenges and opportunities [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2024, 41: e01053.
- [7] Chen D, Ding Y, Xia C, et al. Turning hazardous red mud into useful catalysts for the carbonylation of amines to N-formamides [J]. Molecular Catalysis, 2022, 533: 112761.
- [8] Hua Y, Heal K V, Friesl-Hanl W. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 325: 17-30.
- [9] Liu X, Han Y, He F, et al. Characteristic, hazard and iron recovery technology of red mud - A critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420: 126542.
- [10] Patil S V, Thorat B N. Mechanical dewatering of red mud [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 294: 121157.
- [11] Joseph C, Taufiq-Yap Y H, Krishnan V, et al. Application of modified red mud in environmentally-benign applications: A review paper [J]. Environmental Engineering Research, 2019, 25(6): 795-806.
- [12] Lingxiang H, Chunlei L I, Haibin W, et al. Research progress on comprehensive utilization of red mud [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 2009(1): 012021.
- [13] Khairul M A, Zanganeh J, Moghtaderi B. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 141: 483-498.
- [14] Ruyters S, Mertens J, Vassilieva E, et al. The red mud accident in ajka (hungary): plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(4): 1616-1622.
- [15] Mayes W M, Burke I T, Gomes H I, et al. Advances in understanding environmental risks of red mud after the ajka spill, hungary [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016, 2(4): 332-343.
- [16] Xue S-G, Wu Y-J, Li Y-W, et al. Industrial wastes applications for alkalinity regulation in bauxite residue: A comprehensive review [J]. Journal of Central South University, 2019, 26(2): 268-288.
- [17] Maihatchi Ahamed A, Pons M N, Ricoux Q, et al. Production of electrolytic iron from red mud in alkaline media [J]. J Environ Manage, 2020, 266: 110547.
- [18] Li X, Zhang T, Lv G, et al. Summary of research progress on metallurgical utilization technology of red mud [J]. Minerals, 2023, 13(6): 737.
- [19] Taneez M, Hurel C. A review on the potential uses of red mud as amendment for pollution control in environmental media [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(22): 22106-22125.

- [20] 潘晓林, 吕中阳, 吴鸿飞, 等. 赤泥回收铁铝资源技术研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2023 (11): 1-32.
- [21] Wang S, Jin H, Deng Y, et al. Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 289: 125136.
- [22] Li W, Zhou M-F, Wang N, et al. Selective extraction of scandium from bauxite residue (red mud) utilizing iron sulfate roasting followed by water leaching [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 130634.
- [23] Wang G, Chen C, Li J, et al. Integration of CO₂ sequestration with the resource recovery of red mud and carbide slag [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 354: 129428.
- [24] Pan X, Wu H, Lv Z, et al. Recovery of valuable metals from red mud: A comprehensive review [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 904: 166686.
- [25] Li X, Zhang T-A, Lv G, et al. Study on the application of straw carbon as reductant in the recovery of iron from high-iron red mud [J]. *JOM*, 2023, 75(12): 5699-5708.
- [26] Dong M, Ruan S, Zhan S, et al. Utilization of red mud with high radiation for preparation of autoclaved aerated concrete (AAC): Performances and microstructural analysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 347: 131293.
- [27] Wang K, Kou Y, Liu Y, et al. Facile construction of superhydrophobic porous red mud/slag-based geopolymer for thermal insulation and oil/water separation [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2025, 291: 112050.
- [28] Xu Z, Liu Q, Long H, et al. Influence of nano-SiO₂ and steel fiber on mechanical and microstructural properties of red mud-based geopolymer concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 364: 129990.
- [29] Man K, Zhu Q, Li L, et al. Preparation and performance of ceramic filter material by recovered silicon dioxide as major leached component from red mud [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(10): 7565-7572.
- [30] Liu Z, Zhang S, Hu D, et al. Paraffin/red mud phase change energy storage composite incorporated gypsum-based and cement-based materials: Microstructures, thermal and mechanical properties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 608-620.
- [31] Liu C, Ma S, Zheng S, et al. Combined treatment of red mud and coal fly ash by a hydro-chemical process [J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 175: 224-231.
- [32] Xiao R, Nie Q, Dai X, et al. Developing alkali-activated controlled low-strength material (CLSM) using urban waste glass and red mud for sustainable construction [J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 98: 111202.
- [33] Han K, Gu F, Yang H, et al. PVA fiber reinforced red mud-based geopolymer for 3D printing: Printability, mechanical properties and microanalysis [J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 97: 110733.
- [34] Cui W, Dong X, Duan W, et al. Design of all solid waste red mud-based cementitious materials based on the simplex centroid method [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 418: 135439.
- [35] Yan K, Zhang J, Liu D, et al. Feasible synthesis of magnetic zeolite from red mud and coal gangue: Preparation, transformation and application [J]. *Powder Technology*, 2023, 423: 118495.
- [36] Lima M S S, Thives L P. Evaluation of red mud as filler in Brazilian dense graded asphalt mixtures [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 260: 119894.
- [37] Ribeiro D V, Labrincha J A, Morelli M R. Effect of the addition of red mud on the corrosion

- parameters of reinforced concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(1): 124-133.
- [38] Lorena Figueiredo Martins M, Roberto Ribeiro Soares Junior P, Henrique Da Silva T, et al. Magnesium industry waste and red mud to eco-friendly ternary binder: Producing more sustainable cementitious materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 310: 125172.
- [39] Saputra E, Muhammad S, Sun H, et al. Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation [J]. *Catalysis Today*, 2012, 190(1): 68-72.
- [40] Sanwani E, Jeremy E, Chaerun S K, et al. Use of Mixotrophic Bacteria as Flocculating Agents to Separate Iron from Red Mud (Alumina Refinery Residue) [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2022, 8(1): 443-457.
- [41] Kanekaputra M R, Mubarak M Z. Extraction of scandium from bauxite residue by high-pressure leaching in sulfuric acid solution [J]. *Heliyon*, 2023, 9(3): e14652.
- [42] Shoppert A, Valeev D, Diallo M M, et al. High-Iron Bauxite Residue (Red Mud) Valorization Using Hydrochemical Conversion of Goethite to Magnetite [J/OL] 2022, 15(23):8423
- [43] Couturier J, Oularé P T, Collin B, et al. Yttrium speciation variability in bauxite residues of various origins, ages and storage conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 464: 132941.
- [44] Marlitan W, Venkateswara Rao P, Tekin H O, et al. Analysis of red mud doped Bi₂O₃-B₂O₃-BaO glasses for application as glass solder in radiation shield repair using MCNPX simulation [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 7619-7626.
- [45] Narayanan R P, Kazantzis N K, Emmert M H. Selective Process Steps for the Recovery of Scandium from Jamaican Bauxite Residue (Red Mud) [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 1478-1488.
- [46] Klauber C, Gräfe M, Power G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1): 11-32.
- [47] Singh V, Bano S, Chauhan V B, et al. Red mud as a sustainable road construction material: An experimental investigation [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 411: 134549.
- [48] Suman, Tripathy A. CO₂ capture using red mud & mechanically-activated red mud and its kinetics under ambient conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155609.
- [49] Prasad R, Pai A R, Oyadiji S O, et al. Utilization of hazardous red mud in silicone rubber/MWCNT nanocomposites for high performance electromagnetic interference shielding [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 377: 134290.
- [50] Liu Y, Lin C, Wu Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1): 255-261.
- [51] Liu J, Doh J-H, Ong D E L, et al. Effect of thermal pretreatment on the reactivity of red mud valorized as aluminosilicate precursor for geopolymer production [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 445: 137943.
- [52] Kucukdogan N, Aydin L, Sutcu M. Theoretical and empirical thermal conductivity models of red mud filled polymer composites [J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 665: 76-84.
- [53] Kaya K, Soyer-Uzun S. Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud–metakaolin based geopolymer systems [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(6): 7406-7413.
- [54] Deng B, Li G, Luo J, et al. Selectively leaching the iron-removed bauxite residues with phosphoric acid for enrichment of rare earth elements [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 227: 115714.
- [55] Cheng L, Wu Z, Zhang Z, et al. Tar elimination from biomass gasification syngas with bauxite residue derived catalysts and gasification char [J]. *Applied Energy*, 2020, 258: 114088.

- [56] Tanvar H, Mishra B. Hydrometallurgical Recycling of Red Mud to Produce Materials for Industrial Applications: Alkali Separation, Iron Leaching and Extraction [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2021, 52(5): 3543-3557.
- [57] Sun Z, Tang Q, Xakalashe B S, et al. Mechanical and environmental characteristics of red mud geopolymers [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 321: 125564.
- [58] Liu Y, Zhuge Y, Chen X, et al. Micro-chemomechanical properties of red mud binder and its effect on concrete [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 258: 110688.
- [59] Li B, Chen C, Zhang Y, et al. Preparation of glass-ceramics from chromite-containing tailings solidified with red mud [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 25: 101210.
- [60] Vigneshwaran S, Uthayakumar M, Arumugaprabu V. Development and sustainability of industrial waste-based red mud hybrid composites [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 230: 862-868.
- [61] Chen Z, Su M, Chen N, et al. Effectiveness and mechanism of uranium adsorption on size-graded red mud [J]. *Environmental Research*, 2022, 212: 113491.
- [62] Liu S, Liu Z, Zhu H, et al. The roles of red mud as desulfurization and denitrification in flue gas: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109770.
- [63] Tao L, Wu H, Wang J, et al. Removal of SO₂ from flue gas using Bayer red mud: Influence factors and mechanism [J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(2): 467-478.
- [64] Oprčkal P, Mladenović A, Zupančič N, et al. Remediation of contaminated soil by red mud and paper ash [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256: 120440.
- [65] Li X, Ji M, Nghiem L D, et al. A novel red mud adsorbent for phosphorus and diclofenac removal from wastewater [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 303: 112286.
- [66] Wang D, Wang H, Luo L, et al. Trash to treasure: Converting red mud into efficient catalysts for the hydrogenation of p-nitrobenzene compounds [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(4): 108161.
- [67] Eray S, Keskinilic E, Topkaya Y A, et al. Recovery of iron from Turkish and Iranian red muds [J]. *JOM*, 2022, 74(2): 456-464.
- [68] Pietrantonio M, Pucciarmati S, Torelli G N, et al. Towards an integrated approach for red mud valorisation: a focus on titanium [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2020, 18(2): 455-462.
- [69] Habibi H, Mokmeli M, Shakibania S, et al. Separation and recovery of titanium and scandium from the red mud [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 317: 123882.
- [70] Samal S. Utilization of red mud as a source for metal ions—A review [J]. *Materials*, 2021, 14: 2211.
- [71] Gu H, Wang N, Hargreaves J S J. Sequential extraction of valuable trace elements from bayer process-derived waste red mud samples [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2018, 4(1): 147-154.
- [72] Hertel T, Van Den Bulck A, Blanpain B, et al. An integrated process for iron recovery and binder production from bauxite residue (red mud) [J]. *Materials Letters*, 2020, 264: 127273.
- [73] 孙涛涛, 荣嵘, 洪亚军, 等. 赤泥提铁研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2024 (02) :22-33.
- [74] Liu P, Fu W, Jiang L, et al. The separation performance of a parabolic hydrocyclone in separating iron from red mud [J]. *Powder Technology*, 2023, 416: 118205.
- [75] 李艳军, 张浩, 韩跃新, 等. 赤泥资源化回收利用研究进展[J]. *金属矿山*, 2021 (04) :1-19.
- [76] Zhang X-K, Zhou K-G, Chen W, et al. Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach [J]. *Journal of Central South University*,

- 2019, 26(2): 458-466.
- [77] Verma A, Corbin D, Shiflett M. Extraction of aluminum and iron from bauxite: A unique closed-loop ore refining process utilizing oxalate chemistry [J]. 2021, 68(2): e17477.
- [78] Yang Y, Wang X, Wang M, et al. Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid [J]. Hydrometallurgy, 2015, 157: 239-245.
- [79] Wang H, Wang Y, Jin H, et al. Transformation behavior of iron minerals in high-iron red mud during high-pressure hydrothermal reduction [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2022, 109(1): 76-85.
- [80] Zhou G, Wang Y, Qi T, et al. Cleaning disposal of high-iron bauxite residue using hydrothermal hydrogen reduction [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2022, 109(1): 163-168.
- [81] Pasechnik L A, Skachkov V M, Bogdanova E A, et al. A promising process for transformation of hematite to magnetite with simultaneous dissolution of alumina from red mud in alkaline medium [J]. Hydrometallurgy, 2020, 196: 105438.
- [82] Yu F, Huangfu L, Wang C, et al. Recovery of Fe and Al from red mud by a novel fractional precipitation process [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2020, 27(13): 14642-14653.
- [83] Maihatchi Ahamed A, Pons M-N, Ricoux Q, et al. Production of electrolytic iron from red mud in alkaline media [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 266: 110547.
- [84] Koutsoupa S, Koutalidi S, Bourbos E, et al. Electrolytic iron production from alkaline bauxite residue slurries at low temperatures [J]. Johnson Matthey Technology Review, 2021, 65(3): 366-374.
- [85] Jin J, Liu X, Yuan S, et al. Innovative utilization of red mud through co-roasting with coal gangue for separation of iron and aluminum minerals [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 98: 298-307.
- [86] Wan J, Chen T, Zhou X, et al. Efficient improvement for the direct reduction of high-iron red mud by co-reduction with high-manganese iron ore [J]. Minerals Engineering, 2021, 174: 107024.
- [87] Xiao J, Zou K, Zhong N, et al. Selective separation of iron and scandium from Bayer Sc-bearing red mud [J]. Journal of Rare Earths, 2023, 41(7): 1099-1107.
- [88] Grudinsky P, Zinoveev D, Yurtaeva A, et al. Iron recovery from red mud using carbothermic roasting with addition of alkaline salts [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2021, 7(3): 858-873.
- [89] Habibi H, Piruzian D, Shakibania S, et al. The effect of carbothermal reduction on the physical and chemical separation of the red mud components [J]. Minerals Engineering, 2021, 173: 107216.
- [90] Zinoveev D, Grudinsky P, Zakunov A, et al. Influence of Na₂CO₃ and K₂CO₃ addition on iron grain growth during carbothermic reduction of red mud [J]. Metals, 2019, 9(12): 1313.
- [91] Agrawal S, Dhawan N. Investigation of carbothermic microwave reduction followed by acid leaching for recovery of iron and aluminum values from Indian red mud [J]. Minerals Engineering, 2020, 159: 106653.
- [92] Agrawal S, Rayapudi V, Dhawan N. Comparison of microwave and conventional carbothermal reduction of red mud for recovery of iron values [J]. Minerals Engineering, 2019, 132: 202-210.
- [93] Samouhos M, Taxiarchou M, Tsakiridis P E, et al. Greek “red mud” residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 254-255: 193-205.
- [94] Liu X, Gao P, Yuan S, et al. Clean utilization of high-iron red mud by suspension magnetization roasting [J]. Minerals Engineering, 2020, 157: 106553.
- [95] Yuan S, Liu X, Gao P, et al. A semi-industrial experiment of suspension magnetization roasting

- technology for separation of iron minerals from red mud [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122579.
- [96] Yu J, Li Y, Lv Y, et al. Recovery of iron from high-iron red mud using suspension magnetization roasting and magnetic separation [J]. *Minerals Engineering*, 2022, 178: 107394.
- [97] An Y, Yu J, Hu N, et al. An efficient and clean utilization technique for red mud based on fluidized bed carbon monoxide reduction [J]. *Advanced Powder Technology*, 2022, 33(11): 103828.
- [98] Pilla G, Hertel T, Blanpain B, et al. A sustainable approach for concurrent recovery of metals from H₂ reduced bauxite residue (“red mud”): Process optimization [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2025, 215: 108051.
- [99] Jovičević-Klug M, Souza Filho I R, Springer H, et al. Green steel from red mud through climate-neutral hydrogen plasma reduction [J]. *Nature*, 2024, 625(7996): 703-709.
- [100] Zhe B, Chang H, Shuai Y, et al. Separate recycling of iron and aluminum from iron-rich red mud by coal gangue reduction to realize solid waste utilization [J]. *Advanced Powder Technology*, 2024, 35(7): 104506.
- [101] Ke Y, Liang S, Hou H, et al. A zero-waste strategy to synthesize geopolymers from iron-recovered Bayer red mud combined with fly ash: Roles of Fe, Al and Si [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 322: 126176.
- [102] Li G, Gao D, Yi L, et al. Value-added recycling of iron and titanium from bauxite residue (Red Mud) via a flux-free smelting separation process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 346: 127495.
- [103] Li Y, Guo M, Zhao N, et al. Insights into the synergistic calcination of spent pot lining and red mud for stabilization of fluorine and recovery of iron [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111435.
- [104] Yu H, Liu L, Liu M, et al. Waste control by waste: Recovering iron from red mud with the effect of Phosphogypsum-included additive [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2024, 206: 107641.
- [105] Zhang X, Zhu F, Zhang Y, et al. Comprehensive utilization of red mud and blast furnace dust: Synergistic preparation of direct reduced iron and functional ceramsite [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 345: 127436.
- [106] Liu J, Huang S, Chen K, et al. Preparation of biochar from food waste digestate: Pyrolysis behavior and product properties [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122841.
- [107] Liu X, Rong R, Dai M, et al. Preparation of red mud-based zero-valent iron materials by biomass pyrolysis reduction: Reduction mechanism and application study [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 864: 160907.
- [108] Yao C, Tian H, Hu Z, et al. Characteristics and kinetics analyses of different genus biomass pyrolysis [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2018, 35(2): 511-517.
- [109] Ranzi E, Cuoci A, Faravelli T, et al. Chemical kinetics of biomass pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(6): 4292-4300.
- [110] Tangde V M, Prajapati S S, Mandal B B, et al. Study of kinetics and thermodynamics of removal of phosphate from aqueous solution using activated red mud [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2017, 11(1): 39-47.
- [111] Sun T, Aslam M M A, Chen G, et al. Low-temperature biomass pyrolytic reduction and recovery of iron oxides from red mud [J]. *Minerals Engineering*, 2025, 222: 109155.
- [112] Wang Y, Li D, Liu X, et al. Mechanism of magnetizing the Bayer red mud and meanwhile

- improving the cementitious activity of its tailings by using biomass [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 287: 125016.
- [113] Huang D-B, Zong Y-B, Wei R-F, et al. Direct reduction of high-phosphorus oolitic hematite ore based on biomass pyrolysis [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2016, 23(9): 874-883.
- [114] Ueda S, Watanabe K, Yanagiya K, et al. Improvement of reactivity of carbon iron ore composite with biomass char for blast furnace [J]. *ISIJ International*, 2009, 49(10): 1505-1512.
- [115] Gupta V K, Sharma S. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(16): 3612-3617.
- [116] Zhou X, Liu G, Qi T, et al. Increasing iron recovery from high-iron red mud by surface magnetization [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(2): 795-805.
- [117] Fan D, Ni W, Yan A-Y, et al. Orthogonal experiments on direct reduction of carbon-bearing pellets of Bayer red mud [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2015, 22(8): 686-693.

附录 攻读学位期间发表的论文

论文

1. **T Sun**, M.M.A. Aslam, G. Chen, C. Peng*, Low-temperature biomass pyrolytic reduction and recovery of iron oxides from red mud, *Minerals Engineering*, 222 (2025) 109155.
2. **T Sun**, M. Aslam, G. Chen, Y. Ye, W. Xu, C. Peng*, Properties of Biochar Prepared by Solar Pyrolysis and Its Adsorption of Cu^{2+} in Water, *Earth Sciences*, 13 (2024) 151-162.
3. **孙涛涛**, 荣嵘, 洪亚军, 朱美庆, 彭昌盛*, 赤泥提铁研究进展, *中国有色冶金*, 2024, pp. 22-33.
4. X Shen, **T Sun**, M Dai, M M A Aslam, C Peng*, Performance and Mechanistic study of Biochar and Magnesium-Enhanced Phytoremediation in Cadmium-Contaminated Soil by Alfalfa, *Chemosphere*, 2024, 362: 142737.
5. M M A Aslam, **T Sun**, M Dai, W Xu, Y Ye, I Ali, F Gao, C Peng*, Technologies for recovery of iron from red mud Processes, challenges and opportunities, *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, 41: e01053.

专利

1. 彭昌盛, **孙涛涛**, 戴敏等。赤泥制备四氧化三铁最佳条件的筛选及分离方法, 202311087654.8 (实审 2023.11.24)
2. 彭昌盛, 卞恒智, 戴敏, **孙涛涛**等。一种高盐废水中 NaCl 与 Na_2SO_4 的分离方法及系统, 202311122017.X (实审 2024.03.15)
3. 彭昌盛, **孙涛涛**, 叶雨辰等。一种生物质连续热解炭化系统及生物质炭化方法, 202411745670.6 (实审 2024.12.31)
4. 彭昌盛, 叶雨辰, **孙涛涛**等。一种撬装式生物质高效燃烧及余热制生物炭的系统, 202411839704.8 (受理 2024.12.13)

致谢

硕士三年转瞬即逝，回首这段充满挑战与成长的旅程，我心中充满了感激之情。在此，我谨向所有在我求学路上给予帮助、支持与鼓励的老师、同学、家人和朋友致以最诚挚的谢意。

首先，衷心感谢我的导师彭昌盛教授，谢谢彭老师三年来的悉心指导与无私付出。从课题选择、实验设计到论文撰写都离不开您的指导和建议。您的言传身教不仅让我在学术上受益匪浅，更让我学会如何以严谨的态度面对问题、以积极的心态迎接挑战。以及您宽容、豁达的生活态度也教会了我如何为人处世。

其次，感谢徐大勇老师、洪亚军老师、陶征楷老师、吕占敖老师、朱美庆老师、张晓颖老师、洪冉老师以及博士后 Ahson 老师给予我学业上的指导和帮助。祝每一位老师都身体健康，家庭幸福。

然后，感谢师兄师姐们在我实验和生活上的帮助，特别感谢刘勰、庞晓慧和唐晓露师姐，以及荣嵘、李锦程、邵帅、曾帅和汪猛师兄在实验方面的帮助和建议。另外，感谢同届的秦璇、孙龙、单梦、陈力嘉、徐玉涛、孙莹珂、潘玲慧、肖洒和李凯鑫几位同学在研期间的互帮互助。同时感谢课题组的叶雨辰、许文韬、孙忆凡师弟和邱平玉、陈美每师妹。在研究生阶段，大家相互帮助，共同进步，希望各位在未来的日子里都学业有成、工作顺利。

最后，感谢我的家人、舍友、朋友们，谢谢你们的包容和鼓励。尤其感谢我的父母一路的陪伴、支持和鼓励。祝我的家人、朋友们都身体健康、幸福快乐。

毕业之际，感谢所有帮助过我的人。未来的路还很长，结束不仅是终点，也是新的起点，我会继续努力实现自己的人生价值。愿所有给予过我帮助的人，都能在各自的人生道路上繁花似锦。