

高铁赤泥中钪钠选择性分离提取工艺基础研究

Metallurgical Process for Selective Leaching and
Extraction of Scandium and Sodium from Iron Rich
Bauxite Residue

研究生姓名：刘召波

指导教师姓名：李宏煦

北京科技大学冶金与生态工程学院

北京 100083，中国

Doctor Degree Candidate: Zhaobo Liu

Supervisor: Hongxu Li

School of Metallurgical and Ecological Engineering

University of Science and Technology Beijing

30 Xueyuan Road, Haidian District

Beijing 100083, P.R. CHINA

分类号: TF831

密 级: 公开

U D C: 669.1

单位代码: 10008

北京科技大学博士学位论文

论文题目: 高铁赤泥中钕钠选择性分离提取工艺基础研究

作者: 刘召波

指 导 教 师: 李宏煦 教授 单 位: 北京科技大学

指导小组成员: 单 位:

单 位:

论文提交日期: 2017 年 04 月 12 日

学位授予单位: 北 京 科 技 大 学

目 录

| | |
|------------------------|------|
| 插图目录 | V |
| 表格目录 | VII |
| 致 谢 | IX |
| 摘 要 | XI |
| Abstract | XIII |
| 1 引言 | 1 |
| 2 文献综述 | 3 |
| 2.1 赤泥的产生和物性 | 3 |
| 2.2 赤泥中有价元素的回收 | 5 |
| 2.2.1 赤泥中铝钠的回收 | 7 |
| 2.2.2 赤泥中铁的回收 | 8 |
| 2.2.3 赤泥中钛钒的回收 | 13 |
| 2.2.4 赤泥中钪镓的回收 | 16 |
| 2.2.5 赤泥中其他金属的回收 | 22 |
| 2.3 课题的提出 | 23 |
| 2.4 课题研究思路 | 27 |
| 2.5 论文主要研究内容 | 28 |
| 参考文献 | 31 |

插图目录

| | |
|--|----|
| 图 1-1 1964 年至 2008 年赤泥利用相关专利申请分布情况 | 1 |
| 图 2-1 拜耳烧碱工艺和浸出工艺流程图 | 3 |
| 图 2-2 拜耳赤泥宏观形貌和微观结构图 | 4 |
| 图 2-3 还原焙烧磁选工艺回收赤泥中铝铁钛流程图 | 9 |
| 图 2-4 高梯度磁选法回收赤泥中铁的流程图 | 10 |
| 图 2-5 钠化还原焙烧回收赤泥中铝铁钛流程图 | 11 |
| 图 2-6 造球还原焙烧回收赤泥中铁的流程图 | 12 |
| 图 2-7 硫酸或三氧化硫气体回收赤泥中钛钠铝铁流程图 | 13 |
| 图 2-8 分步回收赤泥中钛钪流程图 | 14 |
| 图 2-9 炭吸附法回收赤泥中高纯钒氧化物 | 16 |
| 图 2-10 赤泥中回收钪的实验室研究流程图 | 18 |
| 图 2-11 赤泥提钪中试流程图 | 19 |
| 图 2-12 赤泥中回收钪的理想流程图 | 21 |
| 图 2-13 课题研究思路 | 29 |

表格目录

| | |
|---------------------------------|----|
| 表 2-1 三水铝石和一水硬铝石拜耳处理工艺特点 | 4 |
| 表 2-2 世界各地赤泥的主要化学成分和矿相统计表 | 6 |
| 表 2-3 赤泥中部分微量元素化学组成及其赋存形态 | 15 |
| 表 2-4 近十年氧化钨和金属镓的市场价格 | 17 |
| 表 2-5 赤泥有价元素萃取常用溶剂 | 24 |
| 表 2-6 赤泥中有价元素的最佳分离提取工艺 | 26 |

致 谢

本论文是在李宏煦教授精心指导下完成的。所以首先谨以最诚挚的敬意感谢我的博士导师李宏煦教授！感谢导师在科研上的悉心指导与生活上的殷切关怀！导师深邃思维、包容气度、广阔视野都给学生留下深刻印象，使学生终身受益！胸中无限感与慨，冥思欲语泪沾衣。惶承浩如海师恩，学生唯镌刻于心。

感谢我的硕士导师宗燕兵副教授！感谢老师时刻对学生学习、生活、工作无微不至的关心与帮助！在此深表谢意！感谢生态系的苍大强资深教授、刘晓明副教授、有色系黄凯副教授、马瑞新副教授、曹占民副教授、钢铁冶金国家重点实验室的李宇副教授等老师对学生的帮助与指导！

感谢我的师兄代文彬博士、李超博士在实验和学术写作前期的直接指导！同时感谢齐丽英博士、艾仙斌博士、魏如飞博士、赵立华博士、赵贤聪博士、郭俊祥博士、赵贵州博士、张昌泉博士、杨昌桥博士、张亚鹏博士、张建涛博士、王思蛟博士、卢翔博士、黄冬波硕士、周园园硕士、王志硕士、杨太林硕士、彭丹丹硕士、贾东民本科生、赵子晗本科生、李素琴教授课题组等人的帮助！

感谢课题组张娜博士后、荆乾坤博士、杜柯博士、杨颢硕士、黄蒙蒙硕士、孙实硕士、范佳奇硕士、郝香馨硕士、张俊杰硕士、吴乐硕士、于童硕士的陪伴与帮助！

感谢对本文实验提供帮助与指导的其他单位人员！包括清华大学李展平高工、蔡乐斯博士、清华大学微量元素化学分析中心、有色研究总院孙启博士、北京科技大学实验技术中心王丽华高工、程锦高工、钢铁冶金国家重点实验室程慧静高工、新金属材料国家重点实验室段先进老师、何建萍老师、北京科技大学材料分析测试中心石琳老师、北京科技大学冶金与生态工程学院张宗纲师傅、中科院过程所付国燕博士等。

感谢国家自然科学基金重点基金 (基金号：51234008) 和北京市科技计划 (基金号：00012132) 对本论文的资助。

衷心感谢在百忙之中对参加本论文评审和答辩的专家、教授！感谢你们提出的宝贵意见或评论！

最后，感谢我的家人、亲戚、兄弟、朋友、同学！你们对我无私的爱激励着我不断进取。我永远爱你们！

摘 要

赤泥是氧化铝生产过程中排出的固体废弃物。在大多数赤泥中都含有少量的稀贵金属元素，所以它也是一种具有重要潜在价值的二次资源。目前世界上的赤泥累积量已经超过 27 亿吨。对于如何有效处理赤泥已经迫在眉睫。若能从赤泥中回收钠、铝、铁等主要元素的同时，回收钪等其他稀贵元素显得十分重要。本文在综述赤泥的产生过程、物化特性及其应用现状，系统论述国内外有价元素的冶金工艺流程及溶液稀有元素萃取及反萃取的机理的基础上，针对山东某氧化铝厂拜耳法产出赤泥，提出了一种高效选择性分离提取钪和钠的新工艺。

赤泥中钪与主元素矿物的赋存特性直接决定了钪提取工艺的选择，所以本文首先运用二次飞行时间质谱 (ToF-SIMS) 和电子探针 (EPMA)，研究了赤泥中元素 Sc 和 Ga 与主元素 Fe、Al、Si、Ti 以及 Ca 的亲和行为。通过二次飞行时间质谱、电子探针元素分布图以及电子探针微区量化分析表明，在赤泥矿相中 Sc 元素与 Fe、Al、Ti、Si 表现出了一定的亲和行为，并且其亲和顺序应按照 $Ti > Fe > Al > Si$ 进行。Ga 元素与 Fe、Al、Ti、Ca、Si 表现出了一定的亲和行为，并且其亲和顺序应按照 $Fe > Al > Ti > Ca > Si$ 进行。钪的宿主矿物主要是锐钛矿、赤铁矿和针铁矿。在锐钛矿中，异价类质同象方式 $4Sc^{3+} \rightarrow 3Ti^{4+}$ 是其主要嵌入锐钛矿的方式。与赤铁矿或针铁矿的类质同象方式 $Sc^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ 相比，完全不同。富硅矿物的石英相中也存在部分钪。与 Sc 元素不同的是镓在各矿物中的分布相对均匀，仅与铁铝略微表现出更为密切的配位关系，即镓在岩相形成过程中可以较容易的置换赤铁矿、针铁矿和三水铝石晶体中被 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 占据的位置。

赤泥中 Na 离子的去除对后续赤泥的利用或元素综合提取有重大影响。通过 TG-DTA、QXRD、FTIR、SEM 等分析，探究了随炉冷却、空冷、水淬以及液氮冷却四种不同冷却方式对活化焙烧赤泥处理后钠离子浸出的影响。研究结果表明，冷却速率越快，钠离子的浸出率相对越高。因此，在四种冷却方式中同等条件下，液氮冷却活化焙烧赤泥样品的浸出液中钠离子浓度最高，其浓度可高达 $1202\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (~25 wt% 回收率)。其原因是活化焙烧中，新相 $Na_2Ca(CO_3)_2$ 的出现在较快冷却速率的样品中，该相可以容易地溶于水溶液中。部分霞石脱硅产物转变为 $NaCaHSiO_4$ 和钠钾霞石。在液氮冷却样品中 $Ca(OH)_2$ 的浓度增加到 ~4.8 wt%，它在一定程度上有利于霞石和

NaCaHSiO_4 的溶解。非晶相量随冷却速率增快而增大。在随炉冷却样品中, 非晶相量仅为 $\sim 4.1 \text{ wt}\%$; 而在液氮冷却样品中, 非晶相量却增加到了 $\sim 13.5 \text{ wt}\%$, 非晶相量的增加无疑会促进钠离子的浸出。在微观形态方面, 较快冷却速率样品主要呈蓬松的片状或絮状, 这减弱了焙烧后赤泥物相的团聚程度; 比表面积 SSA 值的相对增加, 使浸出液与颗粒的有效接触面积也将增大。不同冷却方式下, 微观形态变化亦对浸出有一定影响, 综合可见焙烧样品较快冷却速率有利于钠离子的浸出。

钪、钠与铁的分离通过硫酸化焙烧水浸工艺实现, 该工艺相比于传统的直接酸浸工艺显示出极高的选择性与可操作性。研究揭示了拜耳赤泥中钙、铁、铝、硅、钠、钛、钪和镓元素的硫酸盐化焙烧及其浸出规律。主要内容包括探究焙烧温度、焙烧时间、硫酸添加量、浸出温度、浸出时间、浸出液固比对这些元素浸出行为的影响。研究结果表明, 焙烧温度和焙烧时间是能否选择性的从赤泥中回收钪和钠的最主要影响因素; 另外, 较高的浸出温度也会对铁离子的浸出产生负面影响。在焙烧过程中, 钠离子对金属硫酸盐的分解具有抑制作用, 并且改变铁铝金属硫酸盐的分解顺序。研究结论表明, 硫酸盐的分解顺序如下: $\text{TiOSO}_4 > \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 > \text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \sim \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaSO}_4$ 。在此, 需要强调的是在完成水洗涤焙烧料后, 固液分离步骤可以非常顺利的进行。在最佳焙烧和浸出条件下, 有 $>95 \text{ wt}\%$ 的 Na^+ 和 $\sim 60 \text{ wt}\%$ 的 Sc 以 $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{SO}_4)_n]^{3-2n} (x \leq 6)$ 形式被浸出, 同时伴随有 $<1 \text{ wt}\%$ 的 Fe^{3+} 、 $7 \text{ wt}\%$ 的 Al^{3+} 、 $\sim 29 \text{ wt}\%$ 的 Ca^{2+} 和 $<3 \text{ wt}\%$ Si^{4+} 较低杂质元素浸出, 而 Ti^{4+} 和 Ga^{3+} 不被浸出, 有效实现了赤泥中钪、钠与铁、钛、硅等元素的分离。浸出后的尾渣可以考虑作为高炉炼铁或建材原料。

本文还研究了硫酸化焙烧赤泥浸出液中 Sc 的萃取分离。比较磷酸类萃取剂 P204、P507 和羧酸类萃取剂 Versatic acid 10, 发现 P204 对钪表现出较好的萃取性能。萃取实验的最佳萃取工艺条件是: 水相与有机相比值 (A:O) 为 10:1; 萃取温度为 15°C ; 萃取系组成为 P204/磺化煤油 (1 % v/v)。在该条件下, $\sim 97\%$ 的 Sc 可被提取出来, 同时得到硫酸钠副产物。另外, $0.35 \sim 0.5$ 的硫酸溶液可用于萃取有机相洗涤; 反萃取条件可用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液进行。

关键词: 赤泥, 钪, 选择性分离, 硫酸化焙烧, 飞行时间二次离子质谱

Metallurgical Process for Selective Leaching and Extraction of Scandium and Sodium from Iron Rich Bauxite Residue

Abstract

Red mud, namely bauxite residue or red sludge, is a potential valued solid waste produced from the alumina extraction process with substantial reserve of over 2.7 billion tonnes worldwide. Taking into account the rise in iron ore price and scarcity of rare earth supply worldwide, recovering aluminium, iron, sodium and other valuable elements from red mud is significant in the disposal of problems associated with these solid wastes. The current application status and composition characteristics of red mud are first introduced in the chapter of literature review. Metallurgical processes for aluminium, sodium, iron, titanium, vanadium, scandium and other valuable elements recovery from red mud are investigated in detail by subsequent sections. Some mechanisms and performance of solvent extraction involved in the extraction or stripping process are also reviewed in this paper. The result suggests that much work still need to be done for the improvement of leaching and extraction selectivity as well as efficiency, and also for the development of a green recovery process with environmental benignity, low energy requirements and cost. In this doctoral dissertation, a new process regarding extraction of Sc and Na with high efficiency and selectivity was proposed.

Red mud typically contains some rare earth elements like Sc and Ga. In the second chapter, we report on the use of Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) to provide insights on affinities of Sc and Ga with the major elements including Fe, Al, Si, Ti and Ca of red mud. Combined the mapping analyses of high mass resolution of ToF-SIMS with individual spot and mapping analyses of EPMA, the substitution of scandium and gallium for these major elements should follow the order of $Ti > Fe > Al > Si$ and $Fe > Al > Ti > Ca > Si$, respectively. Scandium has an apparent enrichment in the mineral phases of anatase, hematite and goethite. The hetero-valent isomorphism of $4Sc^{3+} \rightarrow 3Ti^{4+}$ plays a critical role in substitution of Sc^{3+} into the anatase structure and is different from that of $Sc^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ occurred in hematite or goethite. Part of scandium is also found to be existed in silicon-rich minerals of

quartz or zeolite. Gallium is closely coordinated with ferrum and aluminum, which can proxy for these elements in the crystal lattices of hematite, goethite and gibbsite. All the observations are fundamental clues to the extraction technology of scandium and gallium from red mud.

Red mud cannot be directly employed as the raw material of iron-making and construction materials for the existence of sodium element. The effects of cooling methods of furnace, air, water and liquid nitrogen on roasted red mud for recovering Na^+ with water leaching were investigated through the analyses of TG-DTA, QXRD, FTIR, SEM, etc. The faster cooling methods we used, the better leaching performance would be obtained. Liquid nitrogen cooling sample therefore displayed the best leaching result with concentration of $1202 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}^+$ at the first leaching stage ($\sim 25 \text{ wt}\%$ total sodium recovery). Part of cancrinite known as desilication products transformed into NaCaHSiO_4 and nepheline after the roasting process. In the fast cooling red muds, the new generation of $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ could dissolve directly into water; the increase of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration to $\sim 4.8 \text{ wt}\%$ was beneficial for the dissolution of cancrinite and NaCaHSiO_4 during the leaching process; amorphous phase increasing from ~ 4.1 to $\sim 13.5 \text{ wt}\%$ made sodium be more easily leached out from sodium-containing amorphous phase than the same crystalline phase; fluey flakes or plate-shape particles weakened the aggregation behaviour; the increase of specific surface area from 1.898 to $2.177 \text{ m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ led to the contact area increasing between particles and leachant, implying that sodium could be more easily leached out from the fast cooling samples.

Selective recovery of scandium and sodium from high alkali Bayer red mud (RM) could be finished via sulfation-roasting-leaching process. Effects of roasting and leaching conditions including roasting time, roasting temperature, concentrated H_2SO_4 addition, leaching temperature, leaching time and liquid to RM solid ratio on the leaching rates of calcium, iron, aluminum, silicon, sodium, titanium, scandium and gallium were first studied and analyzed, suggesting that roasting temperature and roasting time are the two primary constraints on selective recovery of Sc and Na. High leaching temperature also brings a negative effect on the iron leaching rate. Phase transitions and thermal behaviors of sulfated RM indicate that sodium has an inhibitory action on the liberation of SO_2 or SO_3 from metal sulfates, which should follow the decomposition order of $\text{TiOSO}_4 > \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 > \text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \sim \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaSO}_4$. After

water leaching, solid-liquid separation can be carried out extremely smoothly and $>95 \text{ wt}\% \text{ Na}^+$, $\sim 60 \text{ wt}\% \text{ Sc}$ in $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{SO}_4)_n]^{3-2n} (x \leq 6)$ with impurities of $0 \text{ wt}\% \text{ Fe}^{3+}$, $0 \text{ wt}\% \text{ Ti}^{4+}$, $0 \text{ wt}\% \text{ Ga}^{3+}$, $7 \text{ wt}\% \text{ Al}^{3+}$, $\sim 29 \text{ wt}\% \text{ Ca}^{2+}$ and $< 3 \text{ wt}\% \text{ Si}^{4+}$ could be leached into leachant under the optimized roasting and leaching conditions. The alkali-free residue obtained can then be employed as iron-making or building materials.

The organophosphorus extractants of di-2-ethylhexyl phosphoric acid (P204, D2EHPA or DEHPA, HDEHP), 2-ethylhexyl phosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester (P507, HEHEHP or Ionquest 801, PC-88A, SME 418) and Versatic Acid 10 were used to extract the Sc from the leaching liquor of sulfation-roasting-leaching red mud. P204/sulfonated kerosene (1 % v/v) exhibits a novel extraction performance for Sc under the condition of A:O of 10:1, extraction temperature of $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Nearly 97 % Sc could be extracted out from the red mud leachate. After the extraction process, the organic phase could be scrubbed with sulphuric acid at pH 0.35 ~ 0.5 to remove impurities and then stripped by $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ solution.

Keywords: bauxite residue, ToF-SIMS, scandium, selective leaching, surfating-roasting

1 引言

赤泥亦即铝土矿渣，顾名思义即为红色的泥土，是从铝土矿中提取氧化铝后排放出的工业固体废渣。它之所以显现为红色或灰红色，这是由于在其成分当中含有一定量的三价铁氧化物。每吨氧化铝的赤泥产生量与铝土矿种类以及所采用工艺严格相关，但一般来说，生产 1 吨氧化铝通常将伴随产生 1 到 2 吨的赤泥^[1,2]。目前，世界上赤泥每年排放量大约为 1.2 亿吨。然而中国又是氧化铝生产大国，例如仅在 2012 年，我国就产生了近 5000 万吨赤泥^[3]。另外，赤泥的高碱、重金属、放射性等特性，使得简单的一般处理方法如堆置和填埋等都将对环境产生一定的危害。因此如何处理这些赤泥，对氧化铝企业来说将是一个很大的挑战，这也无疑成为了采矿与铝冶金行业亟待解决的问题。

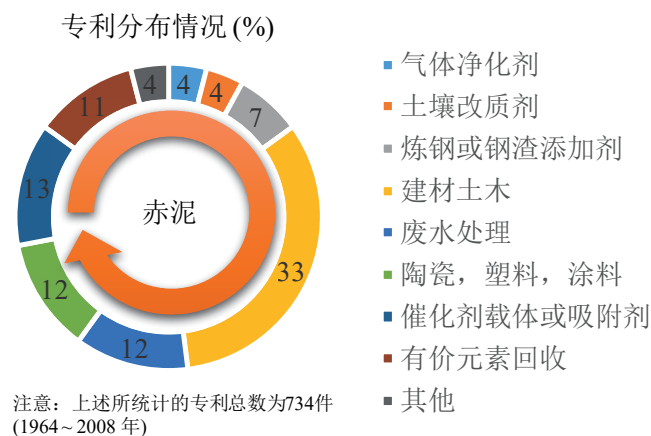


图 1-1 1964 年至 2008 年赤泥利用相关专利申请分布情况

到目前为止，赤泥仅发现在建筑材料，土壤改性，路基原料方面的一些应用。堆置与填海还是其主要的处理方式^[4]。堆置方法一般需要占用大面积的工厂用地，这不仅增加氧化铝生产成本，而且提高了工厂周围居民的地下水污染、地表水污染、空气污染(雾霾)方面的发生风险性^[5,6]。在用赤泥研制低成本的吸附剂和催化剂处理废气和废水方面，也有广泛的研究^[7-10]。这些吸附材料可用于吸附重金属、无机离子、有机化合物和杂质，甚至病毒和细菌^[11,12]。然而，其低吸附性和赤泥催化剂烧结特性限制了赤泥在这方面的广泛应用。在基于赤泥大规模制备建材方面，许多学者已指出在制备特殊水泥方面是可行的^[13-15]。与普通硅酸盐水泥相比，这些特殊水泥具有一些特殊性能。但是其添加量有限，一般少于 5 %^[15]。很显然，这种方式处理赤

泥有限。在制备陶瓷方面，配料时，一般要求赤泥的掺杂量少于 50 wt%^[16]；类似于陶瓷制备，赤泥微晶玻璃掺杂量更少，一般在 15 ~ 25 wt%^[17]。需要注意的是热处理制度、钠铁铝氧化物含量对在制备赤泥微晶玻璃或陶瓷时的赤泥添加量影响较大^[18,19]。除此之外，赤泥经压缩干燥后，孔隙率 1.5 的赤泥块对土壤改良也有一定的效果^[20]。

图 1-1 统计的是 1964 年至 2008 年赤泥潜在处理或应用方式的相关专利申请分布情况^[3,21]。专利申请量在近 40 年中，最多的是建材土木方面，占总申请量 33 %；而赤泥中有价元素回收方面的专利申请量仅占 11 %，不及建材土木方面的 1/2。高附加值的赤泥再利用方式应该是先回收赤泥中 Fe、Al、Ti、Na、V、Sc 和 Ga 等有价元素后^[22-26]，再用尾渣制备高档建材^[27]。所以，开展如何从赤泥中综合回收有价元素的研究就显得非常必要。

2 文献综述

2.1 赤泥的产生和物性

铝土矿是一种含水氧化铝矿物。典型的含水氧化铝矿物包括三水铝土矿 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，勃姆石 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 和一水硬铝石 $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ 。此外，在铝土矿中一般还含混有针铁矿 $\alpha\text{-FeOOH}$ 或赤铁矿 Fe_2O_3 、少量金红石或锐钛矿 TiO_2 以及粘土矿高岭石等其他杂质。氧化铝生产工艺主要包括烧结法和拜耳法，但世界上 95 % 企业都采用拜耳法工艺^[3]。图 2-1 是氧化铝生产的烧结法和拜耳法的简略工艺流程图。

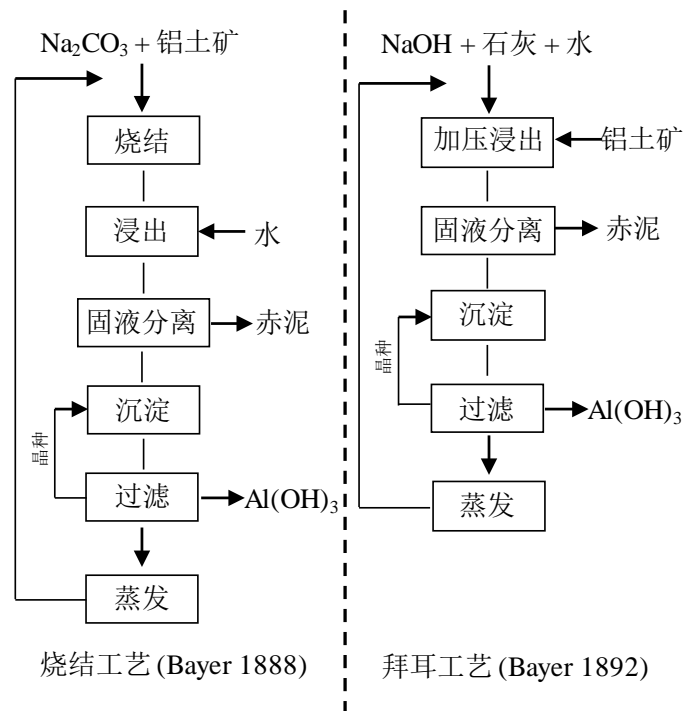


图 2-1 拜耳烧结工艺和浸出工艺流程图

在拜耳工艺中，不同矿物的工艺参数也不一样。表 2-1 列出了三水铝土矿和一水硬铝石处理工艺部分特点^[28,29]。勃姆石或称为一水软铝石的处理工艺参数居于前两种矿物的之间。

赤泥是一种极细的颗粒，其尺寸一般小于 $100\ \mu\text{m}$ ，比表面积变化在 $10 \sim 25\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[30]。图 2-2 a 是希腊 Agios Nikolaos 干赤泥堆置场地^[31]。图 2-2 b 是一赤泥微观结构图^[26,32]。赤泥通常是由一系列不同的矿物组成，主要包括赤铁矿 Fe_2O_3 、针铁矿 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、勃姆石 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 、石英 SiO_2 、方钠石

表 2-1 三水铝石和一水硬铝石拜耳处理工艺特点

| 参数 | 一水硬铝石 | 三水铝石 |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 溶出温度 | 245 ~ 280 °C 或更高 | 105 ~ 145 °C |
| 循环母液碱浓度 | 240 ~ 260 g·L ⁻¹ | 140 ~ 180 g·L ⁻¹ |
| 加热蒸汽温度 | 260 °C | 170 ~ 190 °C |
| 矿石细磨程度以 d ₅₀ 表示 | 60 ~ 80 μm | 0.2 ~ 0.5 mm |
| 溶出反应时间 | 20 ~ 60 min | 2 ~ 5 min |
| 是否需添加石灰 | 需要 | 一般不需要 |
| 石英是否反应 | 部分或全部反应 | 不反应 |
| 进料压力 | 5 ~ 6 MPa | 2 ~ 3 MPa |
| 喂料泵型式 | 隔膜泵 | 串联离心泵 |
| 矿浆预热级数 | 8 ~ 10 级 | 2 ~ 3 级 |
| 闪蒸级数 | 7 ~ 9 级 | 2 ~ 3 级 |

Na₄Al₃Si₃O₁₂Cl、金红石 TiO₂，石膏 CaSO₄·H₂O、方解石 CaCO₃、水草酸钙 CaC₂O₄·H₂O 和三水铝土矿 Al(OH)₃。化学分析表明赤泥中主要的元素是 Si、Al、Fe、Na、Ca、Ti 以及一些微量元素 K、Cr、V、Ni、Ba、Cu、Mn、Pb、Zn、Sc、Ga、Ra、U、Th 等。在表 2-2 中，列出了部分世界上不同地方或厂家的赤泥化学成分及其矿物组成^[33-36]。可以发现，赤泥的主要成分是铁氧化物，其次是氧化铝和二氧化硅。

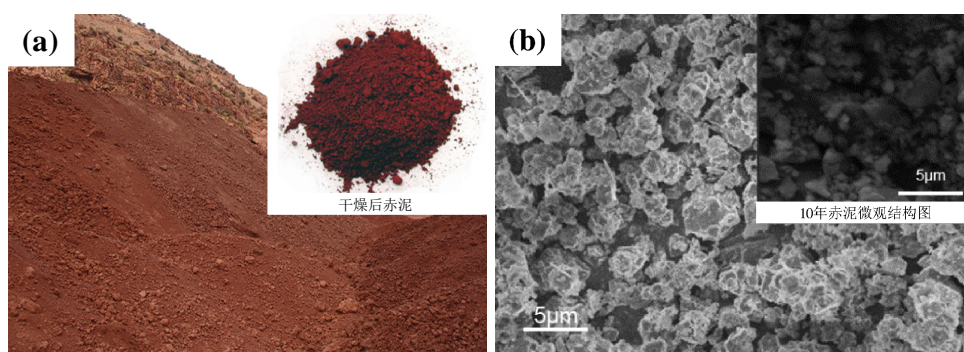
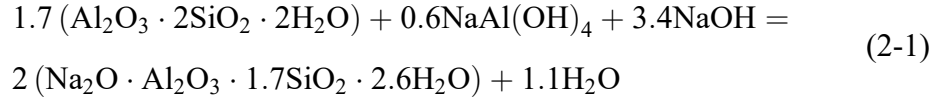


图 2-2 拜耳赤泥宏观形貌和微观结构图

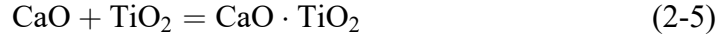
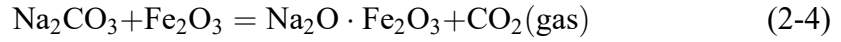
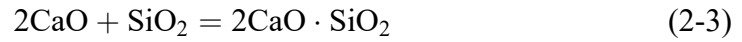
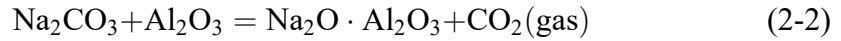
赤泥的组成特性除了与铝土矿原料相关外，还与氧化铝的生产工艺十分相关。例如，拜耳赤泥通常没有凝硬性活性。因为在拜耳工艺中，勃姆石或三水铝土矿与热 NaOH 溶液发生消解，铝以铝酸钠形式浸出，而不会由于固相反应形成活性物质。相反，烧结法赤泥中通常含有 β -2CaO·SiO₂ 活性物相，而具有凝硬活性。所以烧结法赤泥一般可以直接作为建材原料^[25]。对于高硅低品位铝土矿，通常采用烧结法，若采用拜耳工艺处理低品位铝土矿，则会消耗过多的 NaOH 反而降低了氧化铝产量^[32]。其发生原因可用脱

硅产物的生成式 (2-1) 来解释。



烧结法和拜耳法工艺中发生的主要反应如下。

铝土矿烧结法：



铝土矿拜耳法：

勃姆石与一水硬铝石，



三水铝石，



在我国氧化铝拜耳法生产过程中，通常还加入一定量的石灰以提高铝的溶出率与速度。同时可降低氧化硅的碱耗和消除锐钛矿或金红石不良影响。 TiO_2 与 CaO 之间的反应如式 (2-5) 所示。

拜耳工艺中 NaOH 的使用导致赤泥一般具有强碱性与腐蚀性，这种特性并不利于赤泥的再利用。有研究人员曾指出，用 1000:1 的液固比水洗赤泥，洗涤液的 pH 值仍然较高，其值甚至可高达 10.5^[37,38]。目前，海水处理、热处理、酸中和处理是降低赤泥碱度的常用方法^[30]。

2.2 赤泥中有价元素的回收

过去十年中，从赤泥中再回收有价元素已引起研究人员的广泛关注。然而，由于铝土矿和赤泥的矿物成分和质构的差异，相比于铝土矿提铝，从赤

表 2-2 世界各地赤泥的主要化学成分和矿相统计表

| 化学成分 | 通常浓度范围 (wt%) | 巴西 Para state | 中国 平果县 | 德国 Baudart | 英国 | 土耳其 Seydisehir | 希腊 Alhellas | 澳大利亚 Eurallumia | 印度 Damanjodi | 牙买加 Kirkvine | 美国 Sherwon |
|--------------------------------|---|------------------|-----------|---------------|-------|-------------------|----------------|--------------------|-----------------|-------------------|---------------|
| Fe ₂ O ₃ | 6.8 ~ 71.9 | 45.6 | 26.9 | 44.8 | 36.31 | 39.84 | 42.5 | 35.2 | 54.8 | 49.4 | 50.54 |
| Al ₂ O ₃ | 2.1 ~ 33.1 | 15.1 | 26.8 | 16.2 | 23.43 | 20.24 | 15.6 | 20 | 14.8 | 13.2 | 11.13 |
| TiO ₂ | 2.5 ~ 22.6 | 4.29 | 7.3 | 12.33 | 5.97 | 4.15 | 5.9 | 9.2 | 3.7 | 7.3 | ○ |
| Na ₂ O | 0.1 ~ 12.4 | 7.5 | ○ | 4 | 12.36 | 9.43 | 2.4 | 7.5 | 4.8 | 4 | 9 |
| SiO ₂ | 0.6 ~ 23.8 | 15.6 | 13.1 | 5.4 | 18.25 | 15.27 | 9.2 | 11.6 | 6.4 | 3 | 2.56 |
| CaO | 0.6 ~ 47.2 | 1.16 | 23.5 | 5.22 | 4.38 | 1.8 | 19.7 | 6.7 | 2.5 | 9.4 | 7.73 |
| 其他 | | 10.75 | 2.4 | 12.05 | 0 | 9.27 | 4.7 | 9.8 | 13 | 13.7 | 19.04 |
| 矿相名称 | 典型化学式 (mol%) | 巴西 Para state | 中国 平果县 | 德国 Boke | 英国 | 土耳其 Seydisehir | 希腊 Alhellas | 澳大利亚 Eurallumia | 印度 Renukoot | 新几内亚 Aughinish | 意大利 Weipa |
| 非晶相 | | × | 22 | × | 38.2 | × | × | × | × | × | × |
| 石英 | SiO ₂ | ● | ○ | ○ | 1.2 | ● | ○ | ○ | ○ | ● | ○ |
| 赤铁矿 | α-Fe ₂ O ₃ | ● | 19 | ● | 13.5 | ● | ● | 29 | 22.2 | ● | ● |
| 针铁矿 | α-FeO(OH) | ○ | ○ | ○ | 21.8 | ● | ○ | ○ | 10.9 | ● | ● |
| 磁铁矿 | Fe ₃ O ₄ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ● | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 钛铁矿 | FeTiO ₃ | ○ | 10 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 金红石 | TiO ₂ | ○ | 3 | ○ | 4.6 | ● | ● | ○ | 1.8 | ● | ○ |
| 锐钛矿 | TiO ₂ | ○ | ○ | ● | ○ | ○ | ○ | 5 | 3.8 | ○ | ● |
| 钙钛矿 | CaTiO ₃ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ● | ○ | 1.1 | ● | ○ |
| 方解石 | CaCO ₃ | ● | ○ | ● | 0.7 | ○ | ● | ○ | 1 | ○ | ○ |
| 三水铝矿 | Al(OH) ₃ | ● | ○ | ● | ○ | ● | ○ | ○ | 3 | ● | ○ |
| 硬水铝石 | α-AlO(OH) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 5 | 0.6 | ○ | ○ |
| 软水铝石 | γ-AlO(OH) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 6 | 1 | ○ | ○ |
| 硅酸钙 | CaSiO ₄ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 伊毛缟石 | Al ₂ SiO ₃ (OH) ₄ | ○ | 32 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 方钠石 | Na ₄ (Si ₃ Al ₃)O ₁₂ Cl | ○ | ○ | ○ | 17.5 | ○ | ○ | 16 | 3.7 | ○ | ○ |
| 水铝钙石 | Ca ₄ Al(OH) ₁₂ ·CO ₃ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 钙霞石 | Na ₆ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)·2CaCO ₃ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 33 | 4.7 | ○ | ○ |
| 白云石 | Al ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ | ○ | ○ | ○ | 2.4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 高岭石 | Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 伊利石 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

○: 没找到; ●: 存在; ×: 没有检测到; 伊利石分子式: (K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀[(OH)₂(H₂O)]

泥中较完全的再提铝或其他有价元素就显得不是那么容易了。

2.2.1 赤泥中铝钠的回收

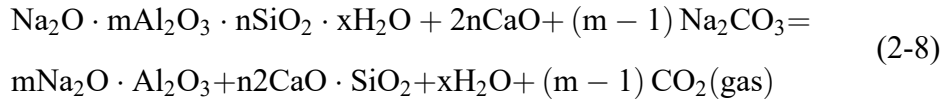
拜耳赤泥中一般含有 2.12 % ~ 33.1 % 的氧化铝^[35]。最常用的提取方法是湿法冶金的酸浸法。Bosecker^[39] 用草酸作为浸出剂, 发现仅有 ~ 47 % 的氧化铝可被浸出。Vachon^[40] 等人尝试过不同酸和不同混合酸浸回收氧化铝, 这些酸中包括硫酸、柠檬酸、草酸。当用 2:1 柠檬酸草酸比的混合酸, 在 pH 1.5 条件下 (硫酸调节), 赤泥中 96 % 的氧化铝可被回收; 与用硫酸在 pH 值为 1 的铝浸出结果相比, 混合有机无机酸更为有效; 但由于有机酸的价格, 混合酸浸法经济性较差。

Vachon^[40] 等人还尝试过用不同微生物酸从赤泥中浸出氧化铝, 这些微生物包括污水污泥细菌和 *Aspergillus niger*、*Penicillium notatum*、*Penicillium simplicissimum*、*Trichoderma viride* 真菌, 当赤泥与 *P. simplicissimum* 真菌生物酸比为 1:10 v/v 时, 75 % 的氧化铝可被浸出。

水热法处理赤泥后, 钠和其他有价元素显示出较好的浸出特性。早在上世纪 90 年代, Creswell^[41] 和 Solymar^[42] 等人用此方法就获得了较好的钠浸出结果。通常这个方法是将石灰, 碳酸钠, 赤泥混合物在 150 ~ 300 °C, 0.1 ~ 10 MPa, 3 ~ 8 液固比条件下, 反应 10 ~ 240 min, 把 DSP 转化为钙铁—钙铝水化石榴石来回收赤泥中的有价元素^[1,23,26,41]。唯一需要注意的是这个方法对于贫铁赤泥不太适用, 主要是由于低铁导致较低的铁铝类质同象替代率 (不利于铝的浸出) 和新相 NaCaHSiO₄ 的生成^[23]。关于水热法, Ablamoff^[43] 首先介绍了这个方法是通过水化学破坏方钠石或钙霞石矿物结构回收氧化铝。此外, Li Zhang^[26] 等人采用类似水热法的两步法, 首先回收氧化铝, 然后水解 NaCaHSiO₄ 相回收氧化钠, 铝钠回收率可分别达到 87.8 % 和 96.4 %。若把熟石灰与赤泥充分混合消解后, 然后再经过水热处理、煅烧、碳酸钠水溶液浸出, 铝钠回收率也可分别达到 70 % 和 90 %^[44]。

赤泥若首先与一定量的碳酸钙混合, 在 1400 °C 熔融一段时间使形成新相 (Na,Ca)_{2-x}(Al,Fe³⁺)_{2-x}Si_xO₄ (0.2 ≤ x ≤ 0.5) 后, 可以得到较高的氧化铝和钠回收率^[45]。并且 Al₂O₃ 与 Na₂CO₃ 的溶解度随着 CaO/SiO₂ 比值 (在 0.1 ~ 2 范围内) 增加而增加。当固液比 1:5, 浸出温度 60 °C 时, 55 % Al 和 90 % Na 可以回收; 在相同浸出条件下, 固液比 1:2, 50 % Al 和 75 % Na 可以回收; 一次浸出液再次用于赤泥中有价元素浸出, 可以得到含铝 130 g·L⁻¹ 和含钠 125 g·L⁻¹ 的浸出液。在富铁赤泥添加 10 % ~ 12 % Na₂O·Fe₂O₃ 和增加焙烧

时间到 30 ~ 40 min 将十分有利于不溶相 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 发生转变, 从而将在一定程度上有利于氧化铝的浸出。此外, 烧结温度对铝的浸出也会产生较大影响, 因为不同温度伴随着不同的烧结固相反应及产物。新物相形成或旧物相消失的温度点可借助于差热实验反映^[46]。赤泥在 800 ~ 1075 °C 下还原焙烧后, 钠铝酸盐和钙硅酸盐中三价铁氧化物可被还原剂还原成磁铁矿或金属铁, 氧化铝和氧化铁的回收可通过浸出与磁选 (磁场强度 $48 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$) 实现, 它们的回收率可分别富集到 89.71 % 和 60.67 %^[47]。苏打—石灰焙烧赤泥, 使含铝钠矿物转变为易水解铝酸钠, 再采用水浸焙烧产物, 75.7 % Al 和 80.7 % Na 可被浸出^[48]。焙烧过程中相变如下式。



需要注意的是氧化硅的热力学活度随着焙烧中氧化钙含量增加而降低, 高温时不易形成钠铝硅酸盐相; 同时, 氧化钙的添加会增加水浸时铝钠溶解度。另外, 还原焙烧也可影响铁相平衡系统而有利于铝钠回收。

若在 800 ~ 1000 °C 下焙烧充分混匀后的赤泥、煤、石灰和碳酸钠, 然后在 65 °C 水浸一小时, 89 % 的铝可被浸出, 所得浸出液可直接倒入拜耳工艺流程的母液中。磁选残渣, 73 ~ 79 % 的钛富集于非磁性部分, 然后可经过硫酸浸出, 水解, 过滤和焙烧回收钛。在另一方面, 磁性部分在 1480 °C 熔融后, 可以得到含铁 93 ~ 94 % 的生铁块。整个回收工艺流程示意图如图 2-3 所示^[4]。

2.2.2 赤泥中铁的回收

如前所述, 氧化铁是赤泥中的主要成分, 若以三价铁氧化物计, 则占赤泥质量分数的 6.8 wt% ~ 71.9 wt%, 其含量与铝土矿中铁品位直接相关^[35,49]。赤泥中铁的回收可由物理方法磁选直接实现。磁选产物可作为炼铁厂烧结原料或作为陶瓷产品的涂料^[50,51]。早在 1970 年, 磁选就开始应用于赤泥中铁的回收, 只是当时效果较差^[20]。然而, 对经过预处理后的赤泥, 若采用脉冲高梯度磁选却显示出较好的分离效果^[52]。高梯度超导磁选 (HGSMS) 相比于普通铁心的电磁铁, 由于在悬浮液中可形成更强的磁场, 高梯度超导磁选被认为是最有效的分离悬浮液中的细磁性颗粒方式。另一方面, 对企业经济成本来说, 超导磁体也是可承担的^[53]。当赤泥颗粒小于 100 μm 时, 铁氧化

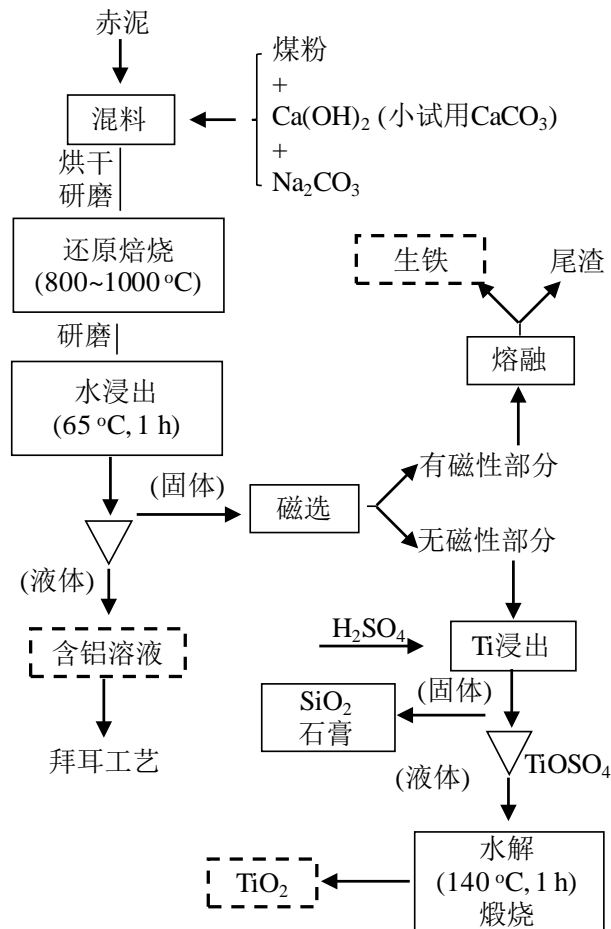


图 2-3 还原焙烧磁选工艺回收赤泥中铝铁钛流程图

物形态对磁分离效果也会有影响^[54]。HGSMS 磁分离结果表明低铁品位赤泥比高铁赤泥磁选效果更好。另外，复杂铁共生和弱磁非磁物料也容易在磁选时同时捕获进入铁精矿，从而降低赤泥铁精矿品位。如果，赤泥先通过筒形中等磁场分离强磁铁部分，尾渣赤泥再经过 Slon® 垂直环状脉冲 HGSMS 开路粗选和精选回收弱磁铁部分，则可以得到含全铁 $\text{TFe} \geq 54\%$ 的铁精矿或 $28\% \sim 35\%$ 的铁回收率^[55]。图 2-4 是整个铁磁选回收流程示意图。

焙烧和高温熔融还原是从赤泥中回收铁的其他的方法^[56]。简化的典型钠化焙烧和熔融还原法分别如图 2-5^[56] 和图 2-6^[57] 所示。在还原熔融赤泥处理方式中，固态还原剂主要包括碳粉^[25,47,58]、石墨^[49]、烟煤^[48]、煤焦^[57]、焦炭^[59] 等。除了还原剂种类对铁还原回收过程的程度和速率影响外，还原剂的反应性和挥发分含量对铁回收也有影响^[60]。就煤质而言，煤活性高，灰分少，理论需求量中 $[(\text{F}_c + \text{V}_m) : (\text{A} + \text{W})]$ (F_c : 固定碳含量; V_m : 挥发分含量; A : 灰分; W : 其他不可燃杂质量) 和 $[(\text{SiO}_2 + \text{TFe}) : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{其他})]$ 比值

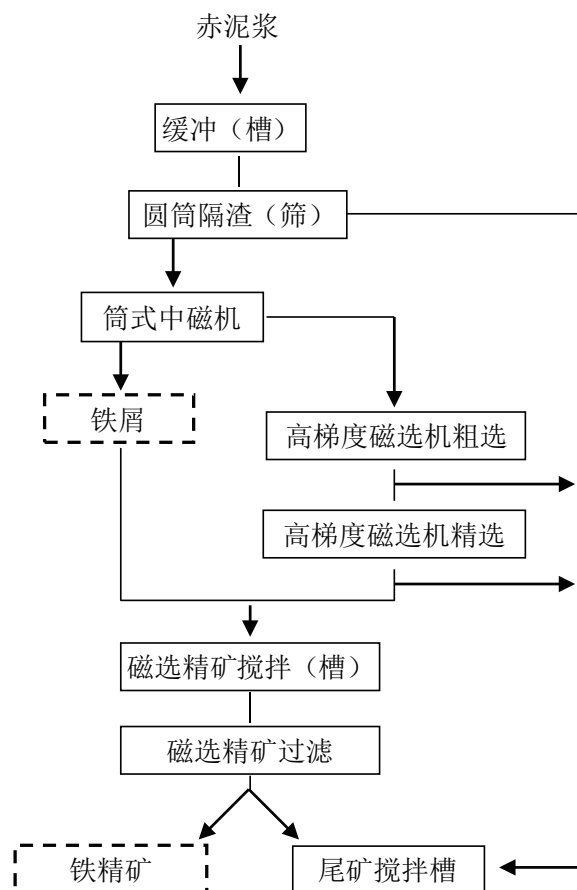


图 2-4 高梯度磁选法回收赤泥中铁的流程图

越大越好^[61]。另外，一定量的添加剂如镁盐、钙盐、钠盐及其混合物盐可以提高煤基直接还原富铁赤泥效率。强碱添加剂可以破坏赤泥中复杂铁氧化物结构，同时降低表观活化能而增加还原速率^[62]。Jayasankar^[49]等人研究了添加 10 % ~ 16 % 的白云石对铁回收的影响，发现 12 % 的添加量可使铁回收达到其最大值约 71 %。硫酸钠和碳酸钠添加量对赤泥中铁磁化率和磁选精矿回收率也有影响。当添加 6 % Na_2SO_4 和 6 % Na_2CO_3 在 1050 °C 下焙烧 60 min 后，94.5 % 的铁可被回收^[63]。若碳粉与赤泥 ($X_c:X_o=1.6:1$) 混合物，在碱度值为 1.0 熔融温度 1400 °C 下，熔融 30 min 后急冷于液氮中，可得到含 96.52 wt% Fe、3.09 wt% C、0.051 wt% Si、0.013 wt% Mn、0.076 wt% P 和 0.091 wt% S 的铁块^[64]。实验结果最终表明：主要影响金属化率是还原温度、时间以及 $X_c:X_o$ 比值。然而另有研究表明，铸铁在 1200 ~ 1500 °C 时就已与渣完全分离^[58]，与前一结果基本一致。前面所述的焙烧—磁选工艺中，赤泥与添加剂通常各自呈独立的颗粒体。压实含熟石灰的赤泥圆柱生坯在 1300 °C 焙烧 30 min 后水淬，磁场强度为 1 A 下磁选可回收了 81.40 % 的铁或金属化率为 96.98 % 的铁块^[25]。此外，研究人员还对 Al、Na 回收做了一

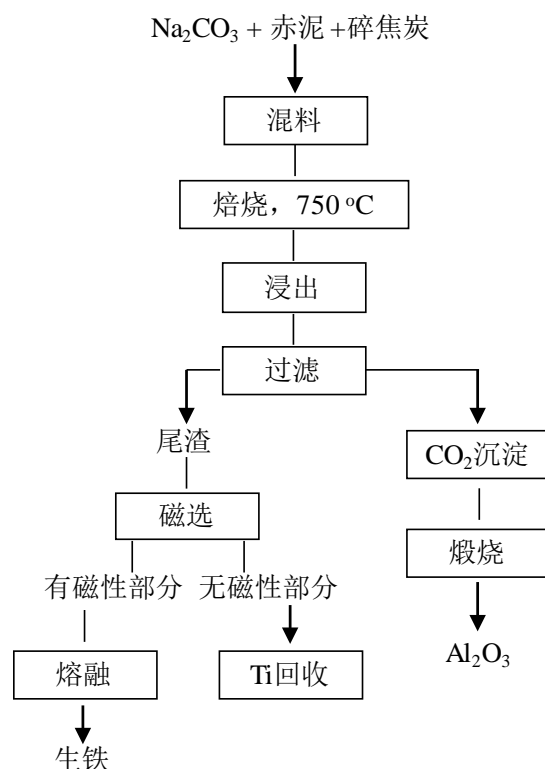


图 2-5 钠化还原焙烧回收赤泥中铝铁钛流程图

些研究工作^[48], 工艺流程类似于图 2-5。在苏打—石灰焙烧—浸出工艺后, 赤泥浸后渣由磁铁矿 Fe_3O_4 , 铁铝尖晶石 $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 和钛尖晶石 TiFe_2O_4 组成, 然而其 51.2 % 铁回收率低于前者的 81.40 %。这可能是由于磁性铁相中还含有其他杂质如斜硅钙石、钙铁铝酸盐和钠铝硅酸盐而导致磁选精矿的含铁量和铁回收率降低。微波辐射也可作为赤泥还原焙烧时的热源^[65]。相比于传统加热方式, 微波辐射加热更加洁净和可控, 并且理论上不会对电介质产生温度梯度。但是有限的微波源寿命和功率是其最大的缺点。10 wt% 焙烧料水溶液在 0.3 A 磁场强度下湿法磁选后, 磁精矿中铁含量可达 35.1 % TFe 和 69.3 % 的金属化率。相比于传统方法, 微波焙烧时间减少了将近 40 %, 磁精矿的金属化率也更高。另外, 值得一提的是赤泥中的放射性物质在微波焙烧后其放射性低于放射物放射性许可量 ($1000 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[65]。

600 °C 低温焙烧赤泥后再用 6M H_2SO_4 酸浸赤泥, 可回收 97.46 % 的铁, 同时 64.40 % 的铝可浸出回收, 只是其浸出率较铁慢^[66]。浸出过程中, 铁铝的溶解速率满足一级反应机制, 也就是 $[-\ln(1 - \alpha)] = kt$, 此处 α 铁铝的溶解部分; t 是时间 min; k 是反应速率常数, min^{-1} 。草酸也可用于赤泥中铁的浸出^[22]。用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸于 75 °C 浸出 2 h, 96 % 的铁可被浸出。在下一

步的水解过程中, UV 辐照引起的光催化作用有利于三价铁草酸盐向二价草酸盐 ($\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 转化。另外, 有人对赤泥中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Na^+ 在反萃取相中离子浓度和回收情况基于不同 H^+ 浓度对阳离子交换膜影响作了研究^[67,68], 指出 H^+ 不仅起着离子转运功能, 而且平衡输送通量, 增加 H^+ 浓度通常将提高运输效率; 在 SA_3T 膜中, 若赤泥溶液稀释两倍后, 钠离子的“回收因子”可高达 31.90^[67]。湿法浸出法虽然展示出较好的回收效果, 但是对目标元素的选择性极低。

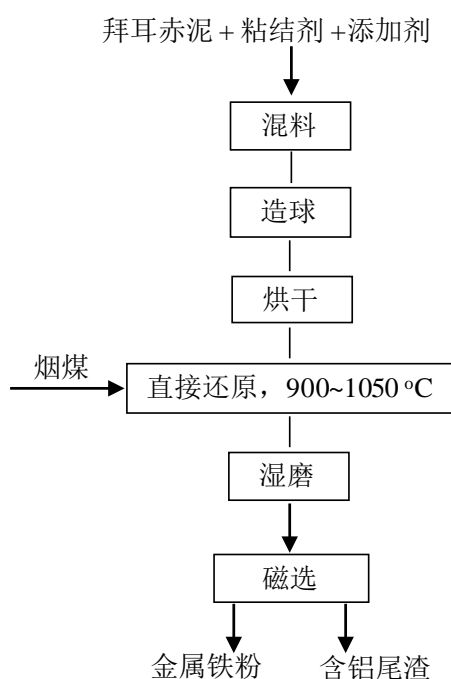


图 2-6 造球还原焙烧回收赤泥中铁的流程图

在生物浸出铁方面, 由于其生态性和低能耗而得到越来越多的关注^[69-71]。通常铁矿微生物溶解机制可分为两类。一种是产生的各种有机酸与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 络合而增加含铁相的溶解浸出性; 另一种机制是促进 Fe^{3+} 转变为二价 Fe^{2+} , 这是由于二价铁相对于三价铁复合物有更高的溶解度^[71]。*Desulfuromonas palmitatis* 真菌被认为是可以从铝土矿中溶解部分含铁矿物, 例如, 非晶形的水铁矿的溶解度可达到 95 %; 但该菌相对较高结晶度的针铁矿的溶解度却不超过 9 %; 结晶度更高的赤铁矿低于 1.2 %。另外, 赤泥液中较高的 pH 值严格限制了铁氧化物的生物浸出, 因此这方面的研究工作较少^[72]。应用于工业中铁浸出回收工艺, 虽然应尽量考虑其经济成本, 但同时也应考虑其实用性。

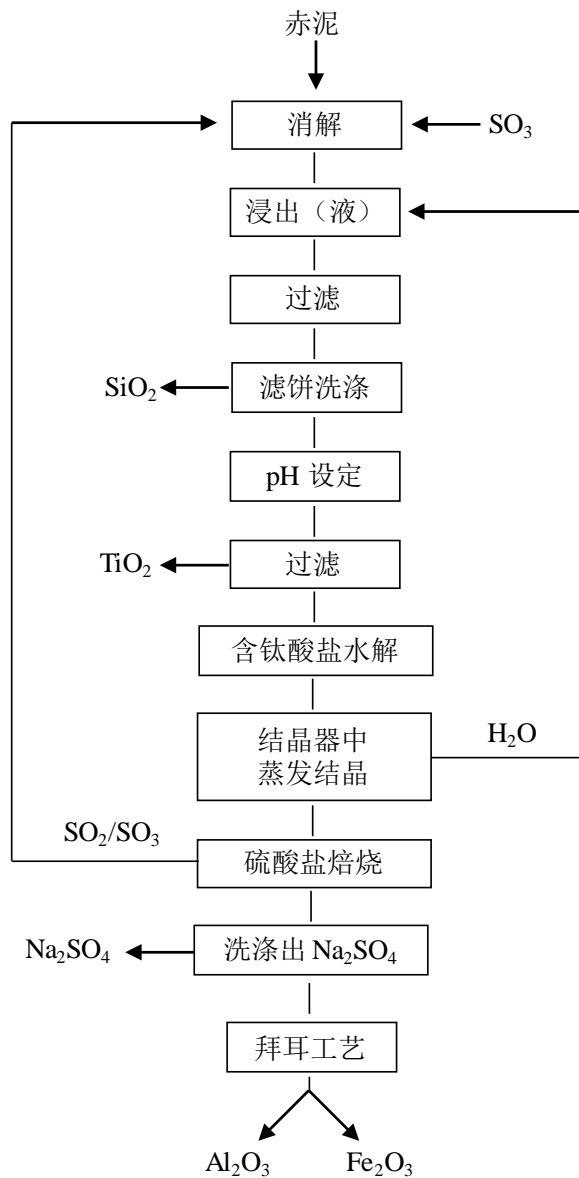


图 2-7 硫酸或三氧化硫气体回收赤泥中钛钠铝铁流程图

2.2.3 赤泥中钛钒的回收

赤泥中钛元素主要以 TiO_2 形式存在，它是一种应用广泛的光催化剂和白色涂料。赤泥中金红石或锐钛矿含量一般在 $2.5 \text{ wt}\% \sim 22.6 \text{ wt}\%$ 之间^[35]，如表 2-2 所示。用 6 N 硫酸在 60°C 和液固比 20:1 条件下处理赤泥，64.5 % 的钛可被提取出来^[73,74]，同时 46 % 的铁和约 37 % 的铝被同时浸出。Ercag^[75] 等人将赤泥，白云石和焦炭造球后在 1100°C 焙烧 1 h，然后将温度升高到 1550°C 熔融 0.5 h；通过渣铁比重差异，实现生铁分离回收；然后，用 30 % H_2SO_4 在 90°C 洗涤尾渣，用 5 % D2EHPA 煤油萃取稀释浸出液，

84.7 % 基于渣重的 TiO_2 可被回收。Kasliwal 和 Sai^[76] 描述了一个新的方法富集赤泥中的钛。赤泥中的钛首先用盐酸富集到 36 %，随后在 1150 °C 苏打焙烧 115 min，水浸除去铝硅二次富集 TiO_2 到 76 %。除了火法工艺回收钛外，很多研究人员还尝试了用硫酸或 SO_3 来回收赤泥中的钛。在采用硫酸提钛方面^[77,78]，钛可通过酸浸中产生的 $\text{RSO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 来回收，此处的 R 代表 Zn、Cu、Mn、Co 和 Mg。Sayan 和 Bayramoglu 用统计建模法分析了酸浸温度、时间、硫酸 pH 和液固比对钛的浸出影响。赤泥也可采用硫酸或 SO_3 在 250 ~ 350 °C 消解成硫酸盐，然后在 ≥ 90 °C 环境中水解浸出钛^[20]，蒸发过滤后的溶液或与丙酮混合，硫酸钠铝、铁析晶分离出来。然后可通过在 900 ~ 1000 °C 中加热产物使其分解的得到对应的氧化物和 SO_3 与 SO_2 混合气体。加热分解前，硫酸钠可首先水溶除去，其整个流程如图 2-7 所示。钛和锆还可通过硫酸浸出和碱熔富集^[79]。先用稀硫酸于 25 °C 浸出 10 min 除去赤泥中的方钠石，然后再用 $0.5 \sim 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 在 120 °C 中溶解赤铁矿，再经过碱熔过程使氧化硅浸出。经过上述处理后，赤泥中 Ti 和 Zr 可分别富集到 84 % 和 3 %，图 2-8 是其整个工艺流程。在用盐酸浸出回收钛方面，基本上没有什么文献报道。这可能是由于常温下 TiO_2 在 HCl 中溶解度较低^[4,79]。

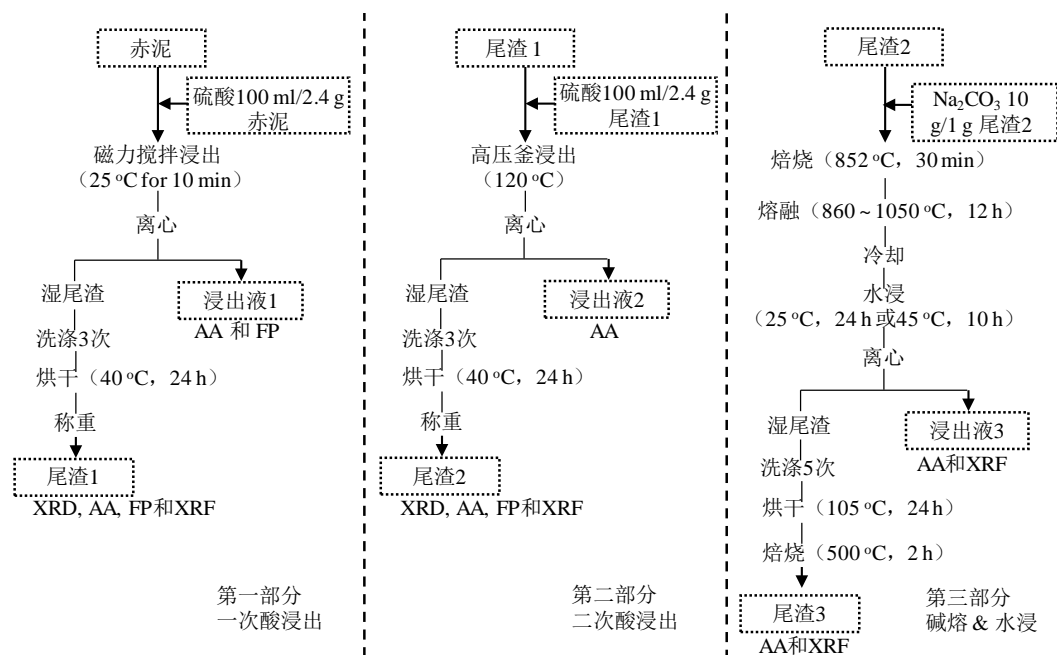
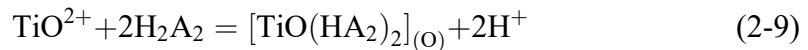


图 2-8 分步回收赤泥中钛锆流程图

Cyanex 301 和 Cyanex 302 溶剂也就是二 (2,4,4-三甲基戊基) 二硫代次膦酸和二 (2,4,4-三甲基戊基) 单硫代次膦酸可用于一些普遍存在 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、

Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{4+} 、 V^{5+} 离子液中提钛^[80]。 Ti^{4+} 离子在 pH 1.0 ~ 1.6 容易被萃取分离出来，再通过 0.1 M 草酸或 3 % H_2O_2 -0.5 M H_2SO_4 中选择性的分离上一步共同萃取出的 Fe^{3+} 。反萃取有机相可通过用 0.1 M 草酸和 0.1 M 果酸分别除去 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ，进一步净化。在这些萃取步骤中大量的有机酸会因此而消耗；另外，在用酸浸出赤泥中的各离子时也会耗用大量的酸。二(2-乙基己基) 磷酸 (D2EPHA, H_2A_2) 是另外一个可以从硫酸介质^[81] 或氯化物介质溶液^[81,82] 中有效提取 4 价钛的溶剂。在氯化物溶液中，下面的反应表示了钛的负载过程，负载效率不受氯化物浓度影响。



钒的原子序数为 23，是一种重要的化学元素。由于其良好的延展性、硬度和疲劳强度，钒已被广泛商业应用于铁及非铁合金中，包括钢轨、工具钢、催化剂和航天航空材料^[83]。氧化钒可通过炭吸附与解析附路径进行回收^[84]。在这个工艺中，赤泥首先在热水中混溶 30 min 后，然后用活性炭在 pH ~ 2.5，温度 ~ 80 °C 条件下进行吸附；然后在 85 °C 含 10 % 氨水中解析附饱和和负载钒的活性炭，并生成含钒铵盐沉淀物；最后，含量高达 99.9 % 的钒可以通过煅烧含钒铵盐得到。工艺流程示意图如图 2-9 所示。

到目前为止，这些关于回收钒钛的工艺流程都主要是在实验室内完成的。也就是说这些工艺都还没有大规模工业化应用或商业应用。此外，大规模的商业应用还需要赤泥或其他资源的供应源源不断。所以为了能够最大盈利，钒钛提取或分离工厂应该建立在氧化铝厂或赤泥渣场附近。否则，由于运输产生的交通费用而增加了提取成本，相比于从自然界其他矿物中钒钛的提取工艺其竞争性更差。

表 2-3 赤泥中部分微量元素化学组成及其赋存形态 (ppm)

| 元素 | Sc | Y | Ga | V | Cr | U | Th | REEs |
|-------------|----------------------|--------|-------|-------------------|-------------------|-------|-------|-----------------------|
| 澳大利亚 | 54 | 68 | 89 | 730 | 497 | × | × | × |
| 中国贵州 | 158 | 266 | 570 | 4220 | 848 | 59 | 201 | 2600 |
| 希腊 Pechiney | 60.6 | 60.1 | × | × | × | × | × | × |
| 希腊 | × | × | × | 1600 ^a | 2800 ^a | × | × | × |
| 印度 | 50 | 10 | × | 6800 | × | × | × | × |
| 印度 Alcan | 130~162 ^a | × | × | × | × | × | × | × |
| 前苏联 | 60~250 ^a | × | × | × | × | × | × | × |
| 通常范围 | 60~120 | 60~150 | 60~80 | × | × | 50~60 | 20~30 | 355~1400 ^a |
| 赋存形态 | 类质同象 | | | | | | | |

×：没找到；^a：以氧化物形式计算。

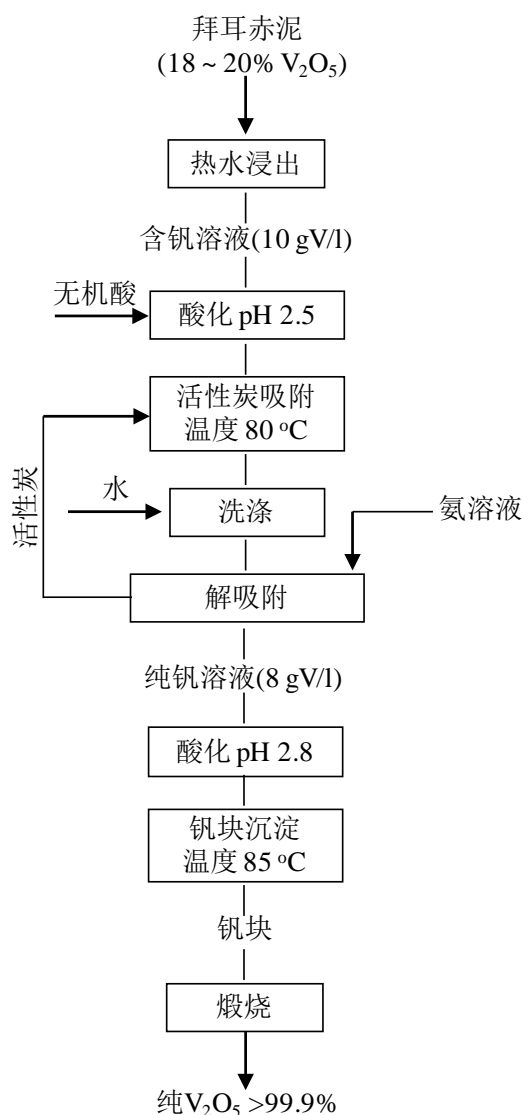


图 2-9 炭吸附法回收赤泥中高纯钒氧化物

2.2.4 赤泥中钒镓的回收

钒是一种高度分散的微量元素，一般赋存于火成岩中。它可以从铀和钨等其他金属提取后的尾矿或浸出液中以副产物形式提取分离出来^[85]。S. Xu 和 S. Li^[86] 指出当矿石中含钒品位达到 20 ppm^①时，就具有商业开采价值。然而在大部分的铝土矿中，通常都含有微量的钒和镓等稀贵金属。在拜耳法处理铝土矿后，赤泥中钒的含量还会再次富集，其浓度甚至可为原来铝土矿的两倍^[87]。有价元素镓却由于其物化性质与铝类似，大部分镓经过拜耳工艺后溶于母液中作为提铝副产物而被回收，所以一般不到 30 % 的镓还

^①parts per million

残留在赤泥渣中^[20]。对于钪来说，赤泥是提取这类稀贵金属的重要潜在资源。在钪资源方面，不仅稀少，而且其市场价格较贵。例如，99.9 % (3N) 纯度的钪锭和 99.99 % (4N) 纯度的 Sc_2O_3 的市场价格分别是 $134 \text{ US}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.1 \text{ US}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[88]。表 2-4 总结出了近 10 年关于 Sc_2O_3 和 Ga 的市场价格^[88,89]。在 2012 年时，表中钪的价格从当初不到 $1900 \text{ \$}\cdot\text{kg}^{-1}$ 迅猛增涨到 $4926 \text{ \$}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。金属镓的价格在 2006 ~ 2010 年间基本稳定在 $700 \text{ \$}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右；然而自 2011 年，价格从 $742 \text{ \$}\cdot\text{kg}^{-1}$ 逐渐降到 2015 年的 $297 \text{ \$}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，其原因可能是智能手机 LEDs 等其他平板屏幕市场的需求和政府政策导向发生了变化。经过近 20 年的科学研究，钪的多种商业应用价值也已经开发出来了。例如，将钪参杂到铝中，可使得到的铝钪合金强度更大，质量更轻，耐热与耐腐蚀性更好，这样的合金可应用于航空航天设备和高端体育器械。此外，钪在固态氧化物燃料电池 (SOFCs^①) 方面，也表现出极好的导电性和热稳定性^[90]。

表 2-4 近十年氧化钪和金属镓的市场价格 ($\text{\$}\cdot\text{kg}^{-1}$)

| 时间 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ga 价格 1 | 443 | 530 | 579 | 449 | 670 | 688 | 529 | 502 | 363 | 295 |
| Ga 价格 2 | 532 | 621 | 652 | 505 | 734 | 742 | 554 | 517 | 368 | 297 |
| Sc 价格 1 | 1450 | 1620 | 1620 | 1620 | 1620 | 1620 | 4700 | 5000 | 5400 | 5100 |
| Sc 价格 2 | 1743 | 1899 | 1824 | 1823 | 1774 | 1748 | 4926 | 5151 | 5481 | 5137 |

注意：价格 1 为当年的市场价格；价格 2 为相对于 2016 年第三季度 CPI 居民消费价格指数值。Ga 是指纯度为 6 N 的镓锭；Sc 是指纯度为 4 N 的 Sc_2O_3 。

自然界铝土矿中或多或少的含有一定量的钪氧化物。拜耳工艺处理铝土矿后，存在于赤泥当中钪通常就变为了原矿的两倍^[87]。大多数钪以类质同像的形式存在于赤泥中或铝土矿中^[91,92]，品位在 60 ~ 120 ppm 之间，如表 2-3 所示^[24,65,91,93-95]。部分其他不同国家的赤泥微量元素含量数据也列出在表 2-3 中。一般地认为，当矿物中的钪大于 0.002 % (20 ppm) 时，那么该矿物就具有开采价值，是钪的重要资源^[86]。牙买加的铝土矿中 Sc_2O_3 含量在 87 ~ 113 ppm 范围之内，然而在赤泥中 Sc_2O_3 含量就富集到了 200 ~ 390 ppm^[96]。在希腊，干燥的赤泥中钪含量通常有 130 ppm 或约 0.02 % Sc_2O_3 ^[87]。这些统计数据表明，赤泥中的钪含量往往都高于其开采价值的最低含量要求，也就是说赤泥是一种具有潜在钪资源开采价值的矿物。在赤泥中，钪含量除了较小之外，还含有大量的氧化铝，二氧化硅，铁、钛氧化物，所以从赤泥中直接回收钪并不是件容易的事。

0.25 体积分数的活性炭在 60 °C 磷酸三丁酯 TBP—6 M HCl 溶液中处理

^① solid oxide fuel cells

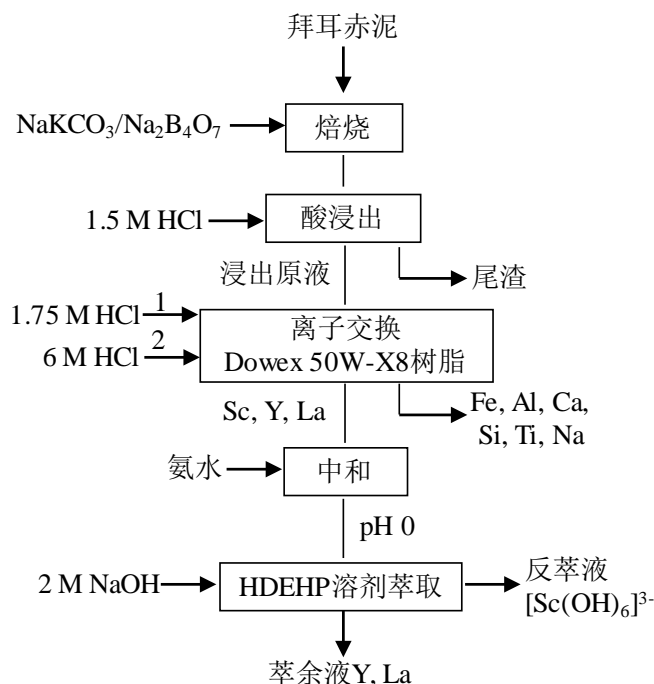
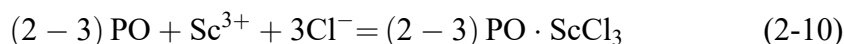


图 2-10 赤泥中回收钪的实验室研究流程图

改良 4 h 后, 可用于钪的选择性吸附^[97]。吸附完后, 吸附剂和被吸附物通过洗涤过滤分离。实验结果还表明最优吸附条件是用 $\sim 6.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 吸附剂在 35°C 吸附 40 min; 另外, 化学反应是活性炭吸附钪的主要控制步骤。吸附机制可用如下方程式表示^[97]。



此处的 PO 表示改良后活性炭的有效活性位置。从方程式中可以看到吸附过程中每个钪离子需要消耗两个有效活性位置。Hubicki^[98] 用选择性离子交换柱成功地把钪从稀土元素中分离了出来, 然后再用 6 M HCl 把钪富集到 $500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。除了传统的吸附剂之外, 功能型多孔杂化材料对重稀土元素也表现出了良好的选择吸附性^[99]。

Ochsenkuhn-Petropulu^[100] 等人首先提出了离子交换—溶剂萃取的提钪方法, 其工艺流程示意图如图 2-10 所示。赤泥和 $\text{NaKCO}_3/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1:1) 的混合料 (赤泥: NaKCO_3 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 2:1:1$) 在 1100°C 下焙烧 20 min, 再用 1.5 M HCl 浸出。一半的浸出液在 15 mL Dowex 50W-X8 树脂柱中进行离子交换实验。离子交换树脂上的主要元素 Fe、Al、Ti、Na、Si、Ca 和微量元素 Ni、Cr、Mn 和 V 可用 150 mL 的 1.75 M HCl 洗脱掉。离子交换树脂上钪和其他杂质如铈和镧系元素可用 6 M HCl 100 mL 洗脱掉。随后再用 0.05 M 二

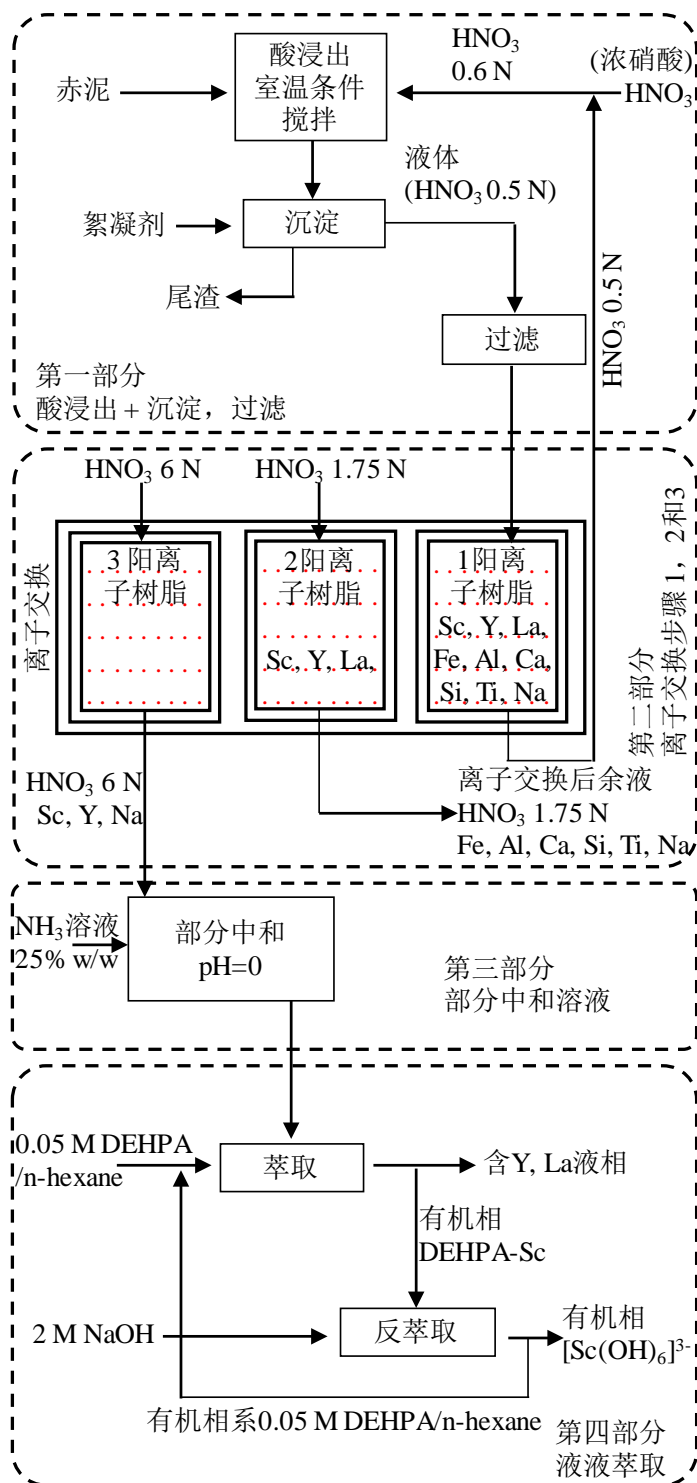
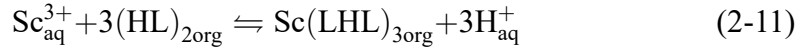


图 2-11 赤泥提钪中试流程图

(2-乙基己基) 磷酸 (DEHPA, $(\text{RO})_2\text{POOH}$, R 是 C_8H_{17}) 无极性己烷溶剂选择性萃取出钪，在萃取之前需用 NH_4OH 将 pH 调到 ~ 0 。萃取过程中，DEHPA

主要以 (HL)₂ 二聚分子存在，萃取机理如下所示^[100,101]。



为了保证阳离子交换反应可行，酸度应小于 1 M，钪络合物与萃取剂比值应该小于 10⁻³。萃取之后，用 2 M NaOH 溶液在 5 min 内可以 Sc(OH)₆³⁻ 形态反萃取 93 ± 5 % 钪。

图 2-11 是基于上述实验室结果的中式规模提钪示意图^[93]。赤泥首先直接用 0.6 N 的稀硝酸常温常压溶解，这个步骤具体一定的选择性，在液固比小于 4 % 时，十分有利于钪的溶出而不利铁的溶出。这里需要注意的一点是钪和铁离子由于其离子半径相近在溶液中较难分离^[102]。在浸出过程中，基于未反应核模型的钪浸出率 η_{Sc} 可表示为如下等式。

$$\eta_{\text{Sc}} = \frac{15.03}{(M_d/V) C_{\text{Sc,RM}}} [1 - 0.00635^{(M_d/V)w}] \quad (2-12)$$

M_d/V 表示干燥赤泥量与浸出液比值，kg·L⁻¹； $C_{\text{Sc,RM}}$ 表示赤泥中钪的质量分数 (w/w)，mg·kg⁻¹； w 尺寸矫正一元运算符，L·kg⁻¹。通过研究搅拌模式、固液比、浸液酸度和浸出时段对钪浸出影响，发现当 M_d/V 小于 0.1，pH 值为 0 ~ 0.2，第一浸出阶段搅拌充足时可以获得最大的 $C_{\text{Sc}}/C_{\text{Fe}}$ 比值。虽然，离子交换法提钪可行，但它并不是最明智的做法。因为大量的其他金属元素杂质如 Fe、Ti 和 Al 会极大影响树脂效率^[103]。在后面的章节中会有更深入的解释。

W. Wang^[94] 等人提出了一种从澳大利亚赤泥中酸浸—溶剂选择性萃取钪的方法。浸出结果表明在相同的浸出条件下 (固液比 0.05，浸出温度 23 °C，浸出时间 120 min)，0.5 M 稀硫酸与相同浓度的 HNO₃ 或 HCl 相比，钪浸出性较好。0.05 M 二乙基己基磷酸 (D2EHPA)-0.05 M 磷酸三丁酯 TBP 萃取系在众萃取系中萃取性能最好。在萃取钪前，用 0.025 M 伯胺 (Primene JM 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基癸胺)—壳牌 D70 的溶剂油在 A/O 比为 5，pH 0.2 ~ 0.5，40 °C 条件下可先分离大于 99 % Zr 和 40 % 的 Ti^[94]。图 2-12 是从赤泥中基于上述方法回收钪的工艺路线图。

将二氧化碳充入赤泥浆中可促进钪的浸出^[104]。向赤泥浆中充入二氧化碳，一方面可以让赤泥中强碱相转变为碳酸盐或碳酸氢盐，减小由于堆置对周围环境产生的影响；另一方面可以减小二氧化碳引起的温室效应。除此之外，若将赤泥经过旋风分离器一次分离富集钪后，再经过浸出、萃取、反萃

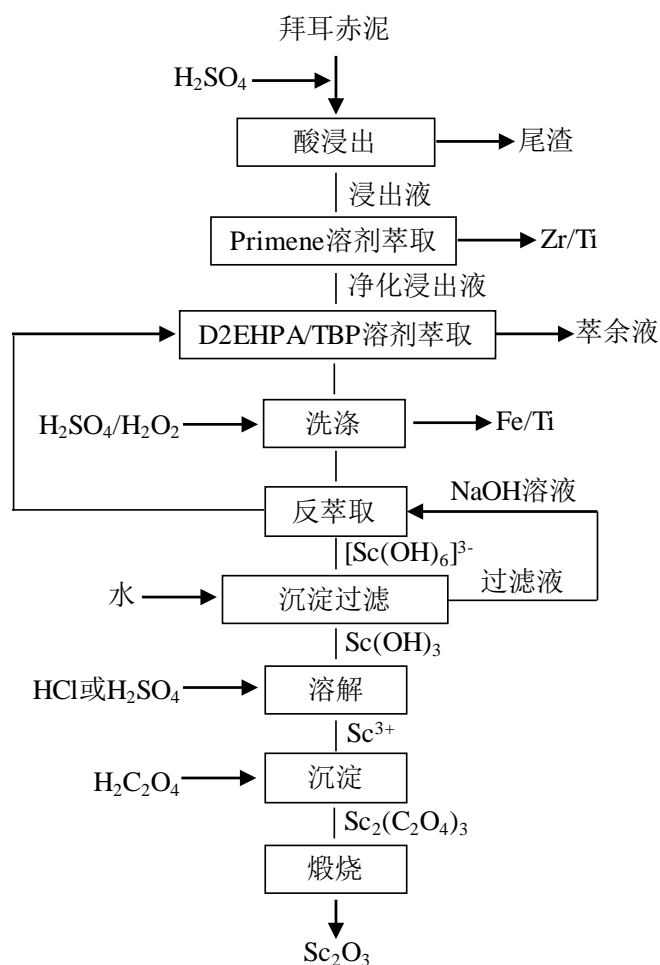


图 2-12 赤泥中回收钪的理想流程图

取和沉淀后，可使钪的回收率达到 75 % 以上^[105]。在浸出步骤中，除了硝酸之外，还可使用碳酸钠，50 % 的硫酸以及 3 M 的盐酸溶液浸出赤泥中的钪。

镓是一种地球岩石圈中广泛分布丰度为 $10 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 的稀有金属元素^[106]。由于镓与铝的亲合性，所以在铝土矿中通常与铝伴生存在。在目前现有技术中，从任何一种矿物中直接提取镓，其成本都是高于镓本身价值的。因此，镓通常是氧化铝或锌生产过程中的副产品。在拜耳法工艺中，铝土矿浸出液中的镓含量约占铝土矿镓总量的 70 %，仅有 ~30 % 的镓未溶解残存于赤泥中。据有效数据统计，世界上大概 90 % 的镓都产自于拜耳液^[107]。从拜耳液中回收镓的主要方法有分段沉淀、点化学沉积、溶剂萃取和离子交换法。其中，溶剂萃取和离子交换法相比于其他方法有较好的提取性能^[108]。但是，从赤泥中提取镓的研究报道却基本上没有。

由于赤泥中钪和镓的含量极低，从赤泥中直接酸浸提取钪或镓很显然是不可行的。因为在浸出过程中，大多数杂质元素 Fe、Ca、Al、Ti、Na、Si

等大量溶于酸中，随后在柱浸实验中被共同吸附于树脂上，不仅影响钪和镓从浸出液中分离，而且降低了树脂负载效率。另外，在树脂吸附过程后，一般还需大量的酸清洗树脂上杂质，中和废酸清洗液又需要消耗大量的碱液，所以运行成本也会因此而增加。

2.2.5 赤泥中其他金属的回收

赤泥中除了含有微量的钪和镓，还有一些其他稀贵金属或放射性元素，例如钇 ($60 \sim 150 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$)、铈 ($50 \sim 60 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$)、钍 ($20 \sim 30 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$) 等^[24,109]，相关数据都列出在表 2-3 中。在风轮机、混合动力汽车、国防应用等一些产品中掺杂一定量的稀土元素后可以极大的提高终产品的性能，有些性能甚至是其他材料不可替代的。在近 15 年中，由于各行业的发展，稀土矿物储存减少以及社会对稀土元素的需求快速增长，从赤泥中回收稀土元素也引起了越来越大的关注^[110]。

赤泥中钪和铈可通过硫酸浸出树脂吸附法回收^[24]。含氮磷两性树脂 AFI-21 和 AFI-22 是可用于钪和铈的离子吸附。在吸附过程中，pH 值大小对离子交换器的吸附能力有明显影响，实验中选定的 pH 值研究范围是 0.9 ~ 1.5，以降低对铝的吸附能力和酸的消耗。钪离子在 pH 为 0.5 ~ 4.0 主要以水解阳离子 $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的形式存在，增大 pH 值将使其转变为伪胶体形态。实验结果发现：除了 50 % 钪可从硫酸浆赤泥中浸出回收外，部分放射性元素铈和钍也被吸附出来，得到的含 5 ~ 7 % Sc，4.5 % U，0.9 % Th 的滤渣。另外，钍也会在开始的浸出液中水解出来，富集在沉淀滤饼中，其中钍含量在 35 ~ 40 % 之间。Fulford(Patent US5015447 A) 等人将 SO_2 充入赤泥中进行选择性地浸出了原子序数为 57 ~ 71 稀土元素、钪和钇。在此方法中，铁钪几乎没有溶出。赤泥用稀亚硫酸溶液在 1.8 ~ 3.2 间消解，可以得到含稀土元素和少量杂质的浸出液。若分两段消解，在 pH 为 2.6 ~ 3.2 时，方钠石类矿物中钠、铝、硅将溶进浸出液；在 pH 降低到 1.8 ~ 2.5 时，稀土元素和部分方钠石类矿物元素浸出。此阶段若再细分为 pH 2.0 ~ 2.4 和 1.5 ~ 2.0 两个阶段时，目标浸出液中含有的杂质元素就更少了。在浆液 pH 为 2.0 时，不分阶段一次性浸出，则苏打、氧化铝和二氧化硅等杂质也会随着稀土元素的浸出而浸出。浸出液中目标元素再经过溶剂萃取和不同 pH 值反萃取而回收。溶液中钪的提取可通过 DEHPA，2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基脂 (EHEHPA)，二 (2,4,4-三甲基戊基) 次膦酸 (Cyanex 272)，二 (2,4,4-三甲基戊基) 二硫代次膦酸 (Cyanex 301) 及其混合剂，与磷酸三丁酯 (TBP) 或三正辛基氧膦 (TOPO) 或煤油的有机稀释剂组成的萃取系萃取分离实现。通常，三

正辛基氧膦 TOPO 将会降低溶剂对轻稀土、重稀土和中稀土（除了钇）的萃取能力。具体相关溶剂萃取与特性能总结在表 2-5 中^[103,111]。在目前描述的研究结果中，尽管稀土元素可从赤泥中浸出，但从铝土矿中用稀矿物酸却一般不行。SO₂ 提钪法的另外一个优点就是在浸出过程中大部分的 SO₂ 或 SO₃ 可以回收再利用。若在 25 °C，24 h，固液比 1:50 的浸出条件下，用 0.5 M 的稀硝酸可浸出赤泥中 ~60 % 重稀土 (Dy, Er, Yb)，~50 % 中稀土 (Nd、Sm、Eu、Gd)，~30 % 轻稀土 (La、Ce、Pr)，96 % 钇和 80 % 的钪^[102]。但与此同时，浸出体系对赤泥中主要成分特别是对铁的溶解能力却表现平平，仅 ~3 % 的 Fe 发生溶解。在没有杂质铁的干扰下，用电感耦合等离子体原子发射光谱法测量镧系和钪时的准确度也提高了。若用 0.5 M 的 HCl 浸出赤泥时，钪和钇的浸出率较 0.5 M 的 HNO₃ 小。

印度学者 Abhilash 通过硫酸浸出和溶剂萃取法从赤泥中提取了镧和铈^[95]。用 3 M H₂SO₄ 在固液比 10 g·L⁻¹，搅拌时速 200 rpm，35 °C 浸出条件下反应 1 h，浸出液经过 DEHPA 或 Cyanex 272 或 Cyanex 301 萃取，高达 99.9 % 的 La 可被回收；当浸出温度增加到 75 °C 时，La 的回收率却降到 37 %，但在用 Cyanex 301 萃取 Ce 时，回收率却高达 99.9 %。萃取过程中无论使用哪种溶剂都可将钪共同提取出来。

在生物浸出赤泥中稀土和放射性元素方面，真菌 *Penicillium tricolor* 据报道可以实现这些元素的浸出^[70]。真菌新陈代谢的产物草酸和柠檬酸对生物浸出过程中螯合作用和络合作用起着重要作用。通过两步法——首先在蔗糖培养基中培养真菌 72 h；产生大量真菌后再加入到消毒后的矿浆浓度为 10 % (w/v) 赤泥浆中——20 ~ 75 % 的上述稀土或放射性元素可被浸出。在生物浸出赤泥中 As、Ba、Cr、Cu、Ni、Pb 元素方面，真菌 *aspergillus niger* 对重金属显示出了的较好的溶解浸出能力，在矿浆浓度 1 % (w/v) 时大多数元素可获得其最高浸出率^[112]。

在酸浸提取赤泥有价元素过程中，一般需要使用大量的矿物酸如 H₂SO₄、HNO₃、HCl 或有机酸草酸、果酸等，浸出后大量的酸液若不能循环使用则需要中和处理。此外，对元素不具选择性或低选择性是这类直接酸浸方法的共性。

2.3 课题的提出

表 2-6 中总结了赤泥中主要有价元素的最佳回收率及其对应的相关工艺^[25,26,40,47,48,66,71,75,80,84,93,95,100,102]。赤泥中有价元素的回收方法可大分为三

表 2-5 赤泥有价元素萃取常用溶剂

| 作用 | 酸浓度 | 萃取系及方法 | 萃取元素/选择性 |
|--------------------|--|-------------------------------------|--|
| 萃取 | pH 1.5 ~ 2.0 | 0.05 ~ 0.1 M 有机磷萃取剂 | 原子序数: 65 ~ 71, Y, 部分 Gd, Nd, Ca |
| 萃取 | pH 2.0 ~ 2.5 | 0.1 ~ 0.2 M 有机磷萃取剂 | 原子序数: 57 ~ 63, 部分 Ca, Al |
| 萃取 | pH 1.5 ~ 2.0 | 0.2 ~ 0.3 M 有机磷萃取剂 | 原子序数: 57 ~ 71, Sc, Y, 部分 Ca, Al |
| 萃取 | 1 ~ 11 M HCl, HClO ₄ 或 HNO ₃ | 0.75 M HDEHP-正庚烷或环己烷 | Sc ³⁺ ~ Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ > Y ³⁺ > La ³⁺ > Mn ²⁺ |
| 萃取 | 3 ~ 10 M HCl | HDEHP-正辛烷 | Sc ³⁺ > Fe ³⁺ > Lu ³⁺ > Yb ³⁺ > Er ³⁺ > Y ³⁺ > Ho ³⁺ |
| 萃取 | 0.5 M HCl | 20 % HDEHP, 15 % TBP-煤油 | Sc ³⁺ > Fe ³⁺ > Al ³⁺ > Mg ²⁺ |
| 萃取 | pH 1.5 ~ 3.5 H ₂ SO ₄ | 0.2 M D2EHPA and 1 % TBP-Escaid 110 | Sc ³⁺ ~ Zn ²⁺ > Ca ²⁺ ~ Al ³⁺ > Mn ²⁺ > Cr ³⁺ ~ Mg ²⁺ ~ Ni ²⁺ ~ Si |
| 萃取 | 0.5 ~ 11 M HClO ₄ | 0.1 M HDEHP-甲苯 | Sc ³⁺ > Fe ³⁺ > Al ³⁺ > Mg ²⁺ |
| 萃取 | 0.5 ~ 1.5 M H ₂ SO ₄ | Purified HEHEHP-正庚烷 | Sc ³⁺ ~ Th ⁴⁺ > Ce ⁴⁺ > Fe ³⁺ |
| 萃取 | 1.5 ~ 5 M H ₂ SO ₄ | Purified HEHEHP-正庚烷 | Sc ³⁺ > Ce ⁴⁺ > Th ⁴⁺ > Fe ³⁺ |
| 萃取 | pH 1 ~ 5.5 H ₂ SO ₄ | HEHEHP 0.2 M Ionquest 801-1 % TBP | Sc ³⁺ > Zn ²⁺ > Al ³⁺ > Mn ²⁺ ~ Cr ³⁺ ~ Ca ²⁺ ~ Mg ²⁺ ~ Ni ²⁺ ~ Si |
| 萃取 | 0.01 ~ 1 M HClO ₄ | 0.1 M HEHEHP-甲苯 | Sc ³⁺ > Fe ³⁺ > Al ³⁺ > Mg ²⁺ |
| 萃取 | 3 ~ 10 M H ₂ SO ₄ | 0.048 M Cyanex 272-己烷 | Sc ³⁺ ~ Th ⁴⁺ > Fe ³⁺ > Lu ³⁺ |
| 萃取 | pH ~ 1 H ₂ SO ₄ | 0.1 M Cyanex 272-5 % TBP | Sc ³⁺ > Al ³⁺ > Ni ²⁺ ~ Si > Mn ²⁺ ~ Mg ²⁺ ~ Ca ²⁺ > Cr ³⁺ |
| 萃取 | 3 ~ 10 M H ₂ SO ₄ | 0.048 M Cyanex 302-己烷 | Zr ⁴⁺ > Sc ³⁺ > Th ⁴⁺ > Fe ³⁺ > Lu ³⁺ |
| 萃取 | 3 ~ 10 M H ₂ SO ₄ | 0.048 M Cyanex 301-己烷 | Zr ⁴⁺ > Sc ³⁺ ~ Fe ³⁺ > Th ⁴⁺ > Lu ³⁺ |
| 萃取 | 7 ~ 8 M HCl | 100 % TBP | Sc ³⁺ ~ Zr ⁴⁺ > Th ⁴⁺ |
| 萃取 | 4 ~ 6 M HClO ₄ | 100 % TBP | Sc ³⁺ > Zr ⁴⁺ |
| 萃取 | 5.8 M HCl | 40 % P350-煤油 | Sc ³⁺ > Ti ⁴⁺ ~ Y ³⁺ ~ Al ³⁺ ~ Ca ²⁺ ~ Mg ²⁺ |
| 萃取 | 2.0 ~ 7.0 M H ₂ SO ₄ | 5 % Cyanex 923-煤油 | Zr ⁴⁺ > Sc ³⁺ > Ti ⁴⁺ ~ Lu ³⁺ > Fe ³⁺ |
| 萃取 | 1 ~ 5 M HCl | 5 % Cyanex 923-煤油 | Sc ³⁺ > Th ⁴⁺ > Lu ³⁺ |
| 萃取 | 2.0 ~ 7.0 M H ₂ SO ₄ | 5 % Cyanex 925-煤油 | Zr ⁴⁺ > Sc ³⁺ > Lu ³⁺ > Ti ⁴⁺ > Fe ³⁺ |
| 萃取 | 0.5 ~ 2.5 M HCl | 5 % Cyanex 925-煤油 | Th ⁴⁺ > Sc ³⁺ > Lu ³⁺ |
| 萃取 | 1 ~ 5 M HCl | 5 % Cyanex 925-煤油 | Sc ³⁺ > Th ⁴⁺ > Lu ³⁺ |
| 萃取 | - | DEHPA/EHEHPA/Cyanex 272 | 轻稀土/重稀土 |
| 提纯 | 0.1 ~ 0.2 M H ₂ SO ₃ 或矿物酸 | - | Ca, La 和最轻稀土 |
| 提纯 | 1 ~ 3 M HNO ₃ | - | 原子序数: 51 ~ 71 |
| 提纯 | 1 ~ 6 M HCl 或 H ₂ SO ₄ | - | 原子序数: 51 ~ 71 |
| SO ₂ 回收 | pH 2.4 ~ 3.0 | H ₂ SO ₃ /加热 | SiO ₂ |
| SO ₂ 回收 | pH 3.2 ~ 4.0 | H ₂ SO ₃ /加热 | Al ₂ O ₃ |

类，也就是湿法冶金、火法冶金和生物冶金。目前研究中大部分方法可归为火法—湿法联合冶金。这些方法它们的共同点是对目标元素没有较强的选择性，同时导致了浸出液中金属离子浓度一般不能达到现行要求的零排放标准。生物湿法冶金与矿物酸浸处理赤泥相比，它的优势是更环保、灵活、低能耗，但生物培养周期往往较长、效率低；另外，pH 和温度范围较窄导致其操作难度高。提取赤泥中有价元素时，不仅要考虑目标元素的提取效率，还应考虑焙烧或熔融、矿物酸浸、有机溶剂萃取、反萃取等各个环节的成本及其实际可行性。除此之外，工艺设计选用设备时，还应考虑其耐酸、耐碱、耐压性。

基本上所有的方法都采用无机酸或矿物酸作为有价元素特别是稀土元素的直接浸出剂，其最主要的缺点是对元素浸出不具有选择性，杂质金属元素和非金属元素硅的大量浸出。此外，化学浸出、萃取、反萃取过程中还会产生的大量废酸碱液和引起各种环境问题。当然这些工厂或企业最应该对这些药剂的使用而引起的或潜在的环境问题负责。湿法工艺处理赤泥产生的二次污染物、大量的酸耗、环境问题是其被限制运用的主要原因。在采用离子交换法单一提取赤泥中钪的方面，由于其较低的交换反应率，离子交换法提钪显得并不是十分可行；另外，由于杂质的影响，多次使用离子交换器后其效率也将受很大的影响。采用高温火法冶金如高温熔融或焙烧赤泥等原料则需消耗大量的能量。在回收铁的过程中，熔融或焙烧温度对生铁质量或渣中含铁量的多少影响较大。另外，温度对耐火材料的稳定性与渣铁分离度也相关。总之，赤泥应该被认为是一种重要矿物资源或建材原料，未来赤泥有机元素回收途径应该是环境友好、成本低廉和效率高效的。

由于赤泥中含有一定量的碱金属和碱土金属，不宜将没有处理过的赤泥仅因为铁品位较高而作为炼铁原料直接加入高炉中。这是因为碱金属和碱土金属将会富集循环于高炉内而腐蚀炉衬，同时还会增加高炉焦比。若仅考虑从赤泥中提取回收一种有价元素，这显然是不经济的。在实际当中，应该设计能够同时将 Fe、Al、Na、Sc 等多种有价元素分步提取或分离的工艺；然后再考虑把赤泥尾渣制备为或作为炼铁原料或建材原料或催化剂基体料或吸附剂等，以实现赤泥的完全资源化，减小了赤泥对环境的影响。

矿物成分和矿相组成对无机酸的选取及有价元素的回收都有重要影响，弄清赤泥中矿物成分和矿相组成十分有益于研究开发赤泥有价元素提取新途径。在未来的工作中，赤泥中微痕量元素赋存形态及特性应该被首先弄清和研究。微波加热、急冷，外场处理等赤泥预处理新方法也值得关注探究。另外，对于离子液体提取赤泥微量元素或其他有价元素工艺也是十分值得探究

的。回收赤泥中有价元素对处理赤泥堆置引起的环境问题、铁矿石价格浮动、稀土资源的日益减少等问题都是十分重要和有意义的。一个生态环境友好型和高附加值赤泥综合利用工艺许多基础研究工作仍然值得相关研究人员们继续深入完善与探索。

如前所述，拜耳赤泥是最有期望价值的钒资源原料。如前所述，拜耳法赤泥是最有期望值的提钒资源，但对于传统火法—湿法冶金方法，若仅用于提取微量元素钒，由于其大量的能量消耗和复杂的赤泥中杂质元素预分离步骤(如离子交换)等因素而不合适，所以提钒的同时应考虑其他主要有价元素的综合回收。目前，火法—湿法冶金提取 Al、Na、Ti、Sc 和稀土元素工艺，通常包含研磨、焙烧、酸浸、溶剂萃取、沉淀及煅烧几个步骤。但是在分离目标元素的时候，其他共同浸出的元素将干扰后续的萃取反萃取过程。因此，在选用溶剂、方法、改良研发新的浸出系或萃取系时，应注意其在浸出和萃取时对目标元素的选择性。

表 2-6 赤泥中有价元素的最佳分离提取工艺

| | 回收工艺 | 最优结果 | 具体方法参数 | 工艺缺点 | 研究现状 |
|----|------------|----------------------|--|-------------|------|
| Al | 湿法 (水热碱浸法) | 87.8 % Al | Al ₂ O ₃ 浸出条件: 45 % NaOH 溶液, CaO/赤泥 = 0.25, L/S = 0.9, 0.8 MPa, 200 °C, 3.5 h | 操作难度高 | 实验室 |
| | | 96.4 % Na | Na ₂ O 浸出条件: 7 % NaOH 溶液, L/S = 3.8, 0.9 MPa, 170 °C, 2 h | | |
| | 生物浸出 | 75 % | 细菌 <i>P. Simplicissimum</i> 酸性分泌液 (酸浸), 3 h | 效率低, 操作难度较高 | 实验室 |
| Na | 火法—湿法 | 89.71 % | 还原性烧结: 1050 °C, 20 wt% 碳粉, 1.5 h; 浸出 | 能耗高 | 实验室 |
| | 湿法 (水热碱浸法) | 90 % Na; | 水热处理: 与 CaO 混匀后进行蒸气熟化 (100 °C, 1 MPa); 低温煅烧 (750 ~ 950 °C); 浸出: 3 ~ 6 % Na ₂ CO ₃ , L/S = 5, 60 °C, 15 min | 能耗较高 | 实验室 |
| | | 70 % Al | | | |
| | 火法—湿法 | 80.7 % Na; 75.7 % Al | 碱石灰焙烧: Ca/Si ≈ 2.0 (摩尔比), Na/Al ≈ 1.0 (摩尔比), ~ 0.5 wt% 煤, 1000 °C, 3 h; 水浸 L/S = 2; 60 °C, 15 min | 能耗较高 | 实验室 |

接下页

续表 2-6

| | 回收工艺 | 最优结果 | 具体方法参数 | 工艺缺点 | 研究现状 |
|------|-------|-----------------------|---|-------------------------------|------|
| Fe | 高梯度磁选 | 28 ~ 35 % | 如图 2-4 所示 | 对富铁赤泥效果不佳, 要求低共生矿 | 中试 |
| | 火法冶金 | 81.4 % | 焙烧: 15.3 wt% 碳, CaCO_3 (MgCO_3)/赤泥 = 0.06, 1300 °C, 110 min; 水淬, 磁选 | 能耗高 | 中试 |
| | 火法—湿法 | 97.46 % Fe; 64.4 % Al | 煅烧: 600 °C, 酸浸: 6 M H_2SO_4 | 产生废酸, 不具选择性, 一定能耗 | 实验室 |
| | 生物浸出 | 95 % | 细菌 <i>D. palmitatis</i> | 含铁矿相要求为非晶水铁矿, 低 pH 值 | 实验室 |
| Ti | 火法—湿法 | 84.7 % | 熔融: 1/1/0.165/19.5 = 赤泥/石灰石/焦炭/膨润土, 1100 °C, 1 h; 1550 °C, 0.5 h; 酸浸 30 % H_2SO_4 , 90 °C; 萃取 5 % D2EHPA. | 能耗高, 产生废酸 | 实验室 |
| | 湿法冶金 | 97 ± 2 % | 每克赤泥用 H_2SO_4 :HF = 1:5 和少量浓 HNO_3 浸出, Cyanex301 和 302 萃取. | 产生废酸, 不具选择性, 酸耗量大 | 实验室 |
| V | 湿法 | ~ 50 % | 如图 2-9 所示 | 高 V_2O_5 含量赤泥 | 实验室 |
| Sc | 火法—湿法 | 93 ± 5 % | 如图 2-10 所示 | 能耗高; 酸耗量大; 产生废酸; 工艺繁杂 | 实验室 |
| | 湿法 | 50 ~ 75 % | 如图 2-11 所示 | 酸耗量大; 产生废酸; 工艺繁杂 | 中试 |
| 其他元素 | 湿法 | 30 ~ 90 % La, Ce 等 | 0.5 M HNO_3 , 25 °C, 24 h, L/S = 50 | 一定酸耗, 产生废酸, 不具选择性 | 实验室 |
| | | 99.9 % La; 44 % Ce | 酸浸 3 M H_2SO_4 , 固液比 10 g·L ⁻¹ , 35 °C, 1 h, 200 rpm; 萃取 DEHPA or Cyanex 272/301 | 一定酸耗, 产生废酸 | 实验室 |
| | | 99.9 % Ce; 37 % La | 酸浸 3 M H_2SO_4 , 固液比 10 g·L ⁻¹ , 75 °C, 1 h, 200 rpm; 萃取 Cyanex 301 | 量酸耗, 产生废酸 | 实验室 |

2.4 课题研究思路

传统的矿物酸浸赤泥提钪钠工艺主要缺点具体总结如下:

(1) Si 元素的大量浸出;

在酸溶液中, 赤泥中硅元素从霞石 (沸石类)、高岭石中大量浸出, 并且可能以硅酸 H_2SiO_3 或原硅酸 H_4SiO_4 形式存在。但 H_4SiO_4 并不稳定, 易失水缩聚成硅酸 H_2SiO_3 。 H_2SiO_3 受 Al^{3+} 影响而凝聚沉淀, 不溶于酸溶液, 大

量悬浮于溶液中。导致后续的固液分离和萃取步骤极难进行。

(2) 固液分离困难；

实验室中一般采用高速离心机离心实现固液分离。前期相关研究人员已证实，若采用硫酸常温浸出处理赤泥，一般有 30 % 以上的硅溶于酸液当中^[94,109]。固液分离困难将增加实际生产成本和操作难度。

(3) H_2SO_4 或其他矿物酸不可回收再利用；

直接矿物酸浸赤泥不仅消耗大量的酸，而且这些酸一般不可再利用。相比于即将介绍的硫酸化赤泥中温焙烧工艺，这无疑会增加酸耗成本。另外，浸出液在经过萃取实验后剩余的大量萃余液还需要进行额外的特殊处理，这自然会在另一方面增加提钪成本。

(4) 萃取难度高和级数多；

直接矿物酸浸溶液中的杂质元素较多。其中硅元素不仅会增加固液分离难度，而且容易使萃取有机相发生乳化现象。溶剂萃取一般要求硅浓度小于 100 ppm 才能有效防止萃取反应时有机相乳化现象的发生^[113,114]。所以，硅的溶出极大的增加了萃取过程的难度系数。另外，大量的铁、铝、钛等其他杂质元素浸出也势必会增加萃取的级数与难度。

(5) 钪的浸出率低。

前期相关研究人员已报道，若直接采用硫酸处理赤泥，钪的浸出率一般在 40 % ~ 50 % 之间^[94,109]。但若采用即将介绍的硫酸焙烧水洗法处理赤泥，钪的浸出率一般在 50 % 以上。

课题中预研发的钪钠选择性提取分离工艺应有效地解决上述几个问题，为此提出图 2-13 的研究思路。首先确定富钪矿物物相；然后再根据矿物物化特性选择合适的晶格破化方案，使矿物中大部分的钪能够容易被选择性浸出；最后对浸出液中的钪进行萃取或离子交换分离提取。

2.5 论文主要研究内容

论文的研究内容主要包括以下几个方面：

(1) 多金属赤泥基本物化性质

主要是钪与主元素铁、铝、硅、钛、钙的亲和行为。

(2) 赤泥中钠的预分离探究

主要是不同冷却方式对活化焙烧赤泥中钠的预分离以及物相种类和结构的影响规律。

(3) 赤泥硫酸化焙烧与钪选择性浸出机理

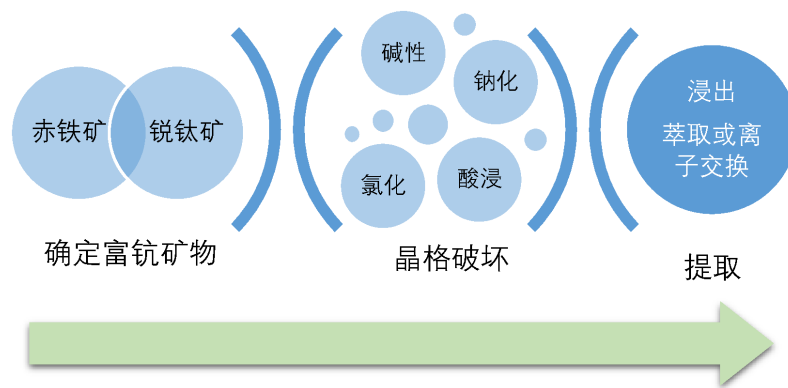


图 2-13 课题研究思路

- a) 硫酸盐焙烧相变机理研究；
- b) 硫酸盐化赤泥焙烧后 Sc、Na、Fe、Al、Ti、Ga、Ca 和 Si 的浸出行为；
- (4) 硫酸盐化焙烧后赤泥浸出液中钪钠分离
主要是硫酸盐化焙烧赤泥浸出液中钪的溶剂萃取参数确定。

参考文献

- [1] Cao S, Ma H, Zhang Y, et al. The phase transition in Bayer red mud from China in high caustic sodium aluminate solutions [J]. *Hydrometallurgy*. 2013, 140: 111–119.
- [2] Ayres R U, Holmberg J, Andersson B. Materials and the global environment: Waste mining in the 21st century [J]. *MRS Bull*. 2001, 26 (06): 477–480.
- [3] Klauber C, Gräfe M, Power G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization [J]. *Hydrometallurgy*. 2011, 108 (1): 11–32.
- [4] Piga L, Pochetti F, Stoppa L. Recovering metals from red mud generated during alumina production [J]. *JOM*. 1993, 45 (11): 54–59.
- [5] Dauvin J-C. Towards an impact assessment of bauxite red mud waste on the knowledge of the structure and functions of bathyal ecosystems: The example of the Cassidaigne canyon (north-western Mediterranean Sea) [J]. *Mar. Pollut. Bull*. 2010, 60 (2): 197–206.
- [6] Varnavas S, Achilleopoulos P. Factors controlling the vertical and spatial transport of metal-rich particulate matter in seawater at the outfall of bauxitic red mud toxic waste [J]. *Sci. Total Environ*. 1995, 175 (3): 199–205.
- [7] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review [J]. *Bioresour. Technol*. 2006, 97 (9): 1061–1085.
- [8] Jones G, Joshi G, Clark M, et al. Carbon capture and the aluminium industry: preliminary studies [J]. *Environ. Chem*. 2006, 3 (4): 297–303.
- [9] Pratt K C, Christoverson V. Hydrogenation of a model hydrogen-donor system using activated red mud catalyst [J]. *Fuel*. 1982, 61 (5): 460–462.
- [10] Sahu M K, Mandal S, Dash S S, et al. Removal of Pb (II) from aqueous solution by acid activated red mud [J]. *J. Environ. Chem. Eng*. 2013, 1 (4): 1315–1324.
- [11] Bhatnagar A, Vilar V J, Botelho C M, et al. A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater [J]. *Environ. Technol*. 2011, 32 (3): 231–249.
- [12] Liu W, Yang J, Xiao B. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China [J]. *Int. J. Miner. Process*. 2009, 93 (3): 220–231.
- [13] Singh M, Upadhyay S, Prasad P. Preparation of iron rich cements using red mud [J]. *Cem. Concr. Res*. 1997, 27 (7): 1037–1046.
- [14] Manfroï E P, Cheriaf M, Rocha J C. Microstructure, mineralogy and environmental e-

- p>valuation of cementitious composites produced with red mud waste [J].
- Constr. Build. Mater.*
- 2014, 67: 29–36.
- [15] Tsakiridis P, Agatzini-Leonardou S, Oustadakis P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker [J]. *J. Hazard. Mater.* 2004, 116 (1): 103–110.
- [16] Sglavo V M, Maurina S, Conci A, et al. Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000, 20 (3): 245–252.
- [17] Pelino M, Cantalini C, Veglio F, et al. Crystallization of glasses obtained by recycling goethite industrial wastes to produce glass-ceramic materials [J]. *J. Mater. Sci.* 1994, 29 (8): 2087–2094.
- [18] Yang J, Zhang D, Hou J, et al. Preparation of glass-ceramics from red mud in the aluminium industries [J]. *Ceram. Int.* 2008, 34 (1): 125–130.
- [19] Liu T, Tang Y, Li Z, et al. Red mud and fly ash incorporation for lightweight foamed ceramics using lead-zinc mine tailings as foaming agent [J]. *Mater. Lett.* 2016, 183: 362–364.
- [20] Liu Z, Li H. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud-A review [J]. *Hydrometallurgy.* 2015, 155: 29–43.
- [21] Chandra S. Waste materials used in concrete manufacturing [M]. Göteborg, Sweden: Elsevier, 1996.
- [22] Yu Z, Shi Z, Chen Y, et al. Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2012, 22 (2): 456–460.
- [23] Zhang R, Zheng S, Ma S, et al. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process [J]. *J. Hazard. Mater.* 2011, 189 (3): 827–835.
- [24] Smirnov D, Molchanova T. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production [J]. *Hydrometallurgy.* 1997, 45 (3): 249–259.
- [25] Liu W, Yang J, Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues [J]. *J. Hazard. Mater.* 2009, 161 (1): 474–478.
- [26] Zhong L, Zhang Y, Zhang Y. Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process [J]. *J. Hazard. Mater.* 2009, 172 (2): 1629–1634.
- [27] Liu Z, Zong Y, Ma H, et al. Influence of Al_2O_3 content on microstructure and properties of different binary basicity slag glass ceramics [J]. *Adv. Appl. Ceram.* 2014, 113 (7): 394–403.

- [28] 毕诗文. 铝土矿的拜耳法溶出 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- [29] 杨重愚. 轻金属冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [30] Wang S, Ang H, Tade M. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes [J]. *Chemosphere*. 2008, 72 (11): 1621–1635.
- [31] <http://www.eurare.eu/countries/mediterraneanBauxites.html>.
- [32] Liu Y, Lin C, Wu Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method [J]. *J. Hazard. Mater.* 2007, 146 (1): 255–261.
- [33] Snars K, Gilkes R. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications [J]. *Appl. Clay Sci.* 2009, 46 (1): 13–20.
- [34] Newson T, Dyer T, Adam C, et al. Effect of structure on the geotechnical properties of bauxite residue [J]. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 2006, 132 (2): 143–151.
- [35] Gräfe M, Power G, Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry [J]. *Hydrometallurgy*. 2011, 108 (1): 60–79.
- [36] Paramguru R, Rath P, Misra V. Trends in red mud utilization—a review [J]. *Miner. Process. Extr. M.* 2004, 26 (1): 1–29.
- [37] Samal S, Ray A K, Bandopadhyay A. Characterization and microstructure observation of sintered red mud–fly ash mixtures at various elevated temperature [J]. *J. Cleaner Prod.* 2015, 101: 368–376.
- [38] Shao L, Wei G, Wang Y, et al. Preparation and application of acidified/calcined red mud catalyst for catalytic degradation of butyl xanthate in Fenton-like process [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016: 1–6.
- [39] Bosecker K. Bacterial metal recovery and detoxification of industrial waste [C]. In *Bio-technology and bioengineering symposium*. United States, 1986: 105–120.
- [40] Vachon P, Tyagi R D, Auclair J C, et al. Chemical and biological leaching of aluminum from red mud [J]. *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28 (1): 26–30.
- [41] Cresswell P, Milne D. A hydrothermal process for recovery of soda and alumina from red mud [J]. *Light metals*. 1982: 227–238.
- [42] Solymar K, Steiner J, Zoeldi J. Technical peculiarities and viability of hydrothermal treatment of red mud [C]. 1997: 49–54.
- [43] Ablamoff B, Qian-de C. Physical and Chemical Principles of Comprehensive Treatment of Aluminum-containing Raw Materials by Basic Process [J]. *J. Cent. South. Univ.* 1988: 178–182.
- [44] Liu Z, Yang C, Cheng Z, et al. Treatment and utilization of red mud derived from Bayer process [J]. *Chin. J. Nonferrous Met.* 1997, 7 (1): 40–44.

- [45] Bruckard W, Calle C, Davidson R, et al. Smelting of bauxite residue to form a soluble sodium aluminium silicate phase to recover alumina and soda [J]. Miner. Process. Extr. M. 2013.
- [46] Zhou Q, Fan K, Li X, et al. Alumina recovery from red mud with high iron by sintering process [J]. J. Cent. South. Univ. 2008, 39: 92–97.
- [47] Li X, Wei X, Wei L, et al. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009, 19 (5): 1342–1347.
- [48] Liu W, Sun S, Zhang L, et al. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe [J]. Miner. Eng. 2012, 39: 213–218.
- [49] Jayasankar K, Ray P, Chaubey A, et al. Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology [J]. Int. J. Miner. Metall. Mater. 2012, 19 (8): 679–684.
- [50] Hammond K, Mishra B, Apelian D, et al. CR³ Communication: Red Mud-A Resource or a Waste? [J]. JOM. 2013, 65 (3): 340.
- [51] Jamieson E, Jones A, Cooling D, et al. Magnetic separation of Red Sand to produce value [J]. Miner. Eng. 2006, 19 (15): 1603–1605.
- [52] 李卫东. 拜耳法赤泥选铁新技术研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2005.
- [53] Ohara T, Kumakura H, Wada H. Magnetic separation using superconducting magnets [J]. Physica C. 2001, 357: 1272–1280.
- [54] Li Y, Wang J, Wang X, et al. Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation [J]. Physica C. 2011, 471 (3): 91–96.
- [55] Peng X, Huang G. Method for recovering iron concentrates from alumina red mud [J]. Google Patents. 2011.
- [56] Kumar R, Srivastava J, Premchand P. Utilization of iron values of red mud for metallurgical applications [R]. Jamshedpur, India: National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India, 1998.
- [57] Zhu D, Chun T, Jian P, et al. Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt [J]. J. Iron Steel Res. Int. 2012, 19 (8): 1–5.
- [58] Raspopov N, Korneev V, Averin V, et al. Reduction of iron oxides during the pyrometallurgical processing of red mud [J]. Russ. Metall. 2013, 2013 (1): 33–37.
- [59] Rath S S, Pany A, Jayasankar K, et al. Statistical modeling studies of iron recovery from red mud using thermal plasma [J]. Plasma Sci. Technol. 2013, 15 (5): 459.
- [60] Xiangong M, Mingliang Y, Wenliang Z, et al. Kinetics of the nucleation and grain growth

- of metallic phase in direct reduction of high-iron red mud with coal base [J]. *J. Cent. South Univ. Nat. Sci.* 1996, 27 (2): 159–163.
- [61] Yongkang L, Xiangong M. Study on coal-based direct reduction of high-iron-content red mud [J]. *Sinter. Pelletizing*. 1995, 2.
- [62] Qiu G, Liu Y, Jiang T, et al. Influence of additives on slag-iron separation during direct reduction of coal-base high-iron-content red mud [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 1996, 6 (2): 1–7.
- [63] Rao M, Zhuang J, Li G, et al. Iron Recovery from Red Mud by Reduction Roasting-Magnetic Separation [J]. *Light Metals* 2013. 2013: 125–130.
- [64] Guo Y, Gao J, Xu H, et al. Nuggets production by direct reduction of high iron red mud [J]. *J. Iron Steel Res. Int.* 2013, 20 (5): 24–27.
- [65] 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]. *J. Hazard. Mater.* 2013, 254: 193–205.
- [66] Uzun D, Gulfen M, et al. Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution [J]. *Indian J. Chem. Technol.* 2007, 14 (3): 263.
- [67] Cengeloglu Y, Kir E, Ersoz M, et al. Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis [J]. *Colloids Surf.: A*. 2003, 223 (1): 95–101.
- [68] Çengelöğlü Y, Kir E, Ersöz M. Recovery and concentration of Al (III), Fe (III), Ti (IV), and Na (I) from red mud [J]. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, 244 (2): 342–346.
- [69] Laguna C, González F, García-Balboa C, et al. Bioreduction of iron compounds as a possible clean environmental alternative for metal recovery [J]. *Miner. Eng.* 2011, 24 (1): 10–18.
- [70] Qu Y, Lian B. Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10 [J]. *Bioresour. Technol.* 2013, 136: 16–23.
- [71] Eisele T, Gabby K. Review of reductive leaching of iron by anaerobic bacteria [J]. *Miner. Process. Extr. M.* 2014, 35 (2): 75–105.
- [72] Papassiopi N, Vaxevanidou K, Paspaliaris I. Effectiveness of iron reducing bacteria for the removal of iron from bauxite ores [J]. *Miner. Eng.* 2010, 23 (1): 25–31.
- [73] Agatzini-Leonardou S, Oustadakis P, Tsakiridis P, et al. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure [J]. *J. Hazard. Mater.* 2008, 157 (2): 579–586.
- [74] Tsakiridis P, Oustadakis P, Katsiapi A, et al. Synthesis of TiO₂ nano-powders prepared from purified sulphate leach liquor of red mud [J]. *J. Hazard. Mater.* 2011, 194: 42–47.

- [75] Erçağ E, Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: Recovery of TiO_2 , Al_2O_3 and pig iron [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1997, 70 (3): 241–246.
- [76] Kasliwal P, Sai P. Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study [J]. *Hydrometallurgy.* 1999, 53 (1): 73–87.
- [77] Şayan E, Bayramoğlu M. Statistical modeling of sulfuric acid leaching of TiO_2 from red mud [J]. *Hydrometallurgy.* 2000, 57 (2): 181–186.
- [78] Mehta S, Patel S. Recovery of titania from the bauxite sludge [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73 (1): 226–227.
- [79] Kasai T, Mizota T, Takahashi K. Enrichment of titanium and zirconium from red mud by sulfuric acid leaching and alkali fusion [J]. *J. Min. Mater. Process. Inst. Jpn.* 1994, 110 (12): 987–991.
- [80] Deep A, Malik P, Gupta B. Extraction and separation of Ti(IV) using thiophosphinic acids and its recovery from ilmenite and red mud [J]. *Sep. Sci. Technol.* 2001, 36 (4): 671–685.
- [81] Islam M F, Biswas R K. The solvent extraction of Ti (IV), Fe (III) and Mn (II) from acidic sulphate-acetate medium with bis-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid in benzene [J]. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1981, 43 (8): 1929–1933.
- [82] Biswas R, Begum D. Solvent extraction of tetravalent titanium from chloride solution by di-2-ethylhexyl phosphoric acid in kerosene [J]. *Hydrometallurgy.* 1998, 49 (3): 263–274.
- [83] Moskalyk R, Alfantazi A. Processing of vanadium: a review [J]. *Miner. Eng.* 2003, 16 (9): 793–805.
- [84] Mukherjee T, Chakraborty S, Bidaye A, et al. Recovery of pure vanadium oxide from bayer sludge [J]. *Miner. Eng.* 1990, 3 (3-4): 345–353.
- [85] Roosen J, Van Roosendaal S, Borra C R, et al. Recovery of scandium from leachates of Greek bauxite residue by adsorption on functionalized chitosan–silica hybrid materials [J]. *Green Chem.* 2016, 18 (7): 2005–2013.
- [86] Shaoquan X, Suqing L. Review of the extractive metallurgy of scandium in China (1978–1991) [J]. *Hydrometallurgy.* 1996, 42 (3): 337–343.
- [87] Ochsenkühn-Petropulu M, Lyberopulu T, Parissakis G. Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production [J]. *Anal. Chim. Acta.* 1994, 296 (3): 305–313.
- [88] Ober J A, Jaskula B W. Mineral commodity summaries 2016 [R]. 2016.
- [89] Jaskula B W, Cordier D J. Mineral commodity summaries 2011 [R]. 2011.

- [90] Irvine J, Politova T, Zakowsky N, et al. Scandia-zirconia electrolytes and electrodes for SOFCs [M] // Irvine J, Politova T, Zakowsky N, et al. Fuel Cell Technologies: State and Perspectives. Netherlands: Springer, 2005: 2005: 35–47.
- [91] Xiao J. Distribution characteristics of scandium in the red mud of industrial wastes (in Chinese) [J]. Geology geochem. 1996, 2: 82–96.
- [92] Chi R A. The resource and extraction of scandium(in Chinese) [J]. Nonferr. Metal. Eng. Res. 1993, 14 (2): 10–22.
- [93] Ochsenkühn-Petropoulou M T, Hatzilyberis K S, Mendrinos L N, et al. Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud [J]. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41 (23): 5794–5801.
- [94] Wang W, Pranolo Y, Cheng C Y. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA [J]. Sep. Purif. Technol. 2013, 108: 96–102.
- [95] Sinha S, Sinha M K, Pandey B D, et al. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud [J]. Int. J. Miner. Process. 2014, 127: 70–73.
- [96] Wagh A S, Pinnock W R. Occurrence of scandium and rare earth elements in Jamaican bauxite waste [J]. Econ. Geol. 1987, 82 (3): 757–761.
- [97] Hualei Z, Dongyan L, Yajun T, et al. Extraction of scandium from red mud by modified activated carbon and kinetics study [J]. Rare Met. 2008, 27 (3): 223–227.
- [98] Hubicki Z. Studies on selective separation of Sc (III) from rare earth elements on selective ion-exchangers [J]. Hydrometallurgy. 1990, 23 (2): 319–331.
- [99] Florek J, Chalifour F, Bilodeau F, et al. Nanostructured hybrid materials for the selective recovery and enrichment of rare earth elements [J]. Adv. Funct. Mater. 2014, 24 (18): 2668–2676.
- [100] Ochsenkühn-Petropulu M, Lyberopulu T, Parissakis G. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method [J]. Anal. Chim. Acta. 1995, 315 (1): 231–237.
- [101] Forsberg J H, Marcus Y, Moeller T, et al. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Sc, Y, La-Lu-Rare Earth Elements. Pt. D 6. Ion Exchange and Solvent Extraction Reactions, Organometallic Compounds: System-number 39 [M]. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 1983.
- [102] Ochsenkühn-Petropulu M, Lyberopulu T, Ochsenkühn K, et al. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching [J]. Anal. Chim. Acta. 1996, 319 (1): 249–254.
- [103] Wang W, Cheng C Y. Separation and purification of scandium by solvent extraction

- and related technologies: a review [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2011, 86 (10): 1237–1246.
- [104] Yatsenko S, Pyagai I. Red mud pulp carbonization with scandium extraction during alumina production [J]. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2010, 44 (4): 563–568.
- [105] Si X, Deng Zuoguo X T. Summarization of Extracting Scandium from Red Mud [J]. *Jiangxi Nonferr. Metal.* 2003, 2: 009.
- [106] Połedniok J. Speciation of scandium and gallium in soil [J]. *Chemosphere.* 2008, 73 (4): 572–579.
- [107] Lu X, Wang L, Wang X, et al. Research progress in gallium recovery technology [J]. *Nonferr. Metal.* 2008, 60 (4): 105–114.
- [108] Zhao Z, Yang Y, Xiao Y, et al. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review [J]. *Hydrometallurgy.* 2012, 125: 115–124.
- [109] Borra C R, Pontikes Y, Binnemans K, et al. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) [J]. *Miner. Eng.* 2015, 76: 20–27.
- [110] Du X, Graedel T E. Global in-use stocks of the rare earth elements: a first estimate [J]. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45 (9): 4096–4101.
- [111] Fulford G D, Lever G, Sato T. Recovery of rare earth elements from sulphurous acid solution by solvent extraction [J]. *Google Patents.* 1991 (US5015447 A).
- [112] Qu Y, Lian B, Mo B, et al. Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger* [J]. *Hydrometallurgy.* 2013, 136: 71–77.
- [113] 马荣俊. 湿法冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [114] 邓海霞. 赤泥盐酸浸出液中钪的萃取实验研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
- [115] Committee A. Standard practices for extraction of elements from ores and related metallurgical materials by acid digestion [R]. 2014.
- [116] Toby B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. *J. Appl. Crystallogr.* 2001, 34 (2): 210–213.
- [117] Liao C, Zeng L, Shih K. Quantitative X-ray diffraction (QXRD) analysis for revealing thermal transformations of red mud [J]. *Chemosphere.* 2015, 131: 171–177.
- [118] Toby B H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? [J]. *Powder Diffr.* 2006, 21 (01): 67–70.
- [119] Kolb U, Shankland K, Meshi L, et al. *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction* [M]. Netherlands: Springer, 2012.
- [120] Burke I T, Mayes W M, Peacock C L, et al. Speciation of arsenic, chromium, and vanadium in red mud samples from the Ajka spill site, Hungary [J]. *Environ. Sci. Technol.*

- 2012, 46 (6): 3085–3092.
- [121] Lockwood C L, Mortimer R J, Stewart D I, et al. Mobilisation of arsenic from bauxite residue (red mud) affected soils: effect of pH and redox conditions [J]. *Appl. Geochem.* 2014, 51: 268–277.
- [122] Gamaletsos P N, Godelitsas A, Kasama T, et al. The role of nano-perovskite in the negligible thorium release in seawater from Greek bauxite residue (red mud) [J]. *Sci. Rep.* 2016, 6.
- [123] Sodhi R N. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS): versatility in chemical and imaging surface analysis [J]. *Analyst.* 2004, 129 (6): 483–487.
- [124] Tognazzi A, Dattilo A M, Bracchini L, et al. ToF-SIMS investigation of ancient ceramics from the Quartaia Site, Tuscany (Italy) [J]. *Surf. Interface Anal.* 2011, 43 (8): 1108–1119.
- [125] McCubbin F M, Steele A, Nekvasil H, et al. Detection of structurally bound hydroxyl in fluorapatite from Apollo Mare basalt 15058, 128 using TOF-SIMS [J]. *Am. Mineral.* 2010, 95 (8-9): 1141–1150.
- [126] Borra C R, Mermans J, Blanpain B, et al. Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching [J]. *Miner. Eng.* 2016, 92: 151–159.
- [127] Wang W, Pranolo Y, Cheng C Y. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review [J]. *Hydrometallurgy.* 2011, 108 (1): 100–108.
- [128] Liu Z, Li H, Huang M, et al. Effects of cooling method on removal of sodium from active roasting red mud based on water leaching [J]. *Hydrometallurgy.* 2017, 167: 92–100.
- [129] Binnemans K, Jones P T, Blanpain B, et al. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review [J]. *J. Cleaner Prod.* 2015, 99: 17–38.
- [130] Quinn K A, Byrne R H, Schijf J. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: influence of solution complexation with carbonate [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006, 70 (16): 4151–4165.
- [131] Davris P, Balomenos E, Panias D, et al. Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid [J]. *Hydrometallurgy.* 2016.
- [132] Huang X, Long Z, Li H, et al. Development of rare earth hydrometallurgy technology in China [J]. *J. Rare Earths.* 2005, 23 (1): 1–4.
- [133] 陈立东. 三代酸法稀土分离工艺改进和发展过程 [J]. *包钢科技.* 2003, 29 (2): 80–82.

- [134] Guo X, Li D, Park K-H, et al. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation–roasting–leaching process [J]. Hydrometallurgy. 2009, 99 (3): 144–150.
- [135] Dong L, Park K-H, Zhan W, et al. Response surface design for nickel recovery from laterite by sulfation-roasting-leaching process [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010, 20: s92–s96.
- [136] Önal M A R, Borra C R, Guo M, et al. Recycling of NdFeB magnets using sulfation, selective roasting, and water leaching [J]. J. Sustain. Metall. 2015, 1 (3): 199–215.
- [137] Liu K, Xue J, Zhu J. Extracting alumina from coal fly ash using acid sintering leaching process [J]. Light Metals. 2012: 201–206.
- [138] Marshall W L, Jones E V. Second dissociation constant of sulfuric acid from 25 to 350°evaluated from solubilities of calcium sulfate in sulfuric acid solutions1, 2 [J]. J. Phys. Chem. 1966, 70 (12): 4028–4040.
- [139] Azimi G, Papangelakis V, Dutrizac J. Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions [J]. Fluid Phase Equilib. 2007, 260 (2): 300–315.
- [140] Coto B, Martos C, Peña J L, et al. Effects in the solubility of CaCO_3 : experimental study and model description [J]. Fluid Phase Equilib. 2012, 324: 1–7.
- [141] Stern K H. High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions [M]. Washington, D.C.: CRC press, 2000.
- [142] Ahmed K, Fjellvåg H, Kjekshus A. Syntheses and crystal structure of titanium oxide [J]. Acta Chem. Scand. 1996, 50 (3): 275–83.
- [143] Musić S, Orehovec Z, Popović S, et al. Structural properties of precipitates formed by hydrolysis of Fe^{3+} ions in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions [J]. J. Mater. Sci. 1994, 29 (8): 1991–1998.
- [144] Li J, Ikegami T, Mori T, et al. Monodispersed Sc_2O_3 precursor particles via homogeneous precipitation: Synthesis, thermal decomposition, and the effects of supporting anions on powder properties [J]. J. Mater. Res. 2003, 18 (05): 1149–1156.
- [145] Walter D, Buxbaum G, Laqua W. The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite [J]. J. Therm. Anal. Calorim. 2001, 63 (3): 733–748.
- [146] Atasoy A. An investigation on characterization and thermal analysis of the Aughinish red mud [J]. J. Therm. Anal. Calorim. 2005, 81 (2): 357–361.
- [147] Mbaye A, Diop C, Miehe-Brendle J, et al. Characterization of natural and chemically modified kaolinite from Mako (Senegal) to remove lead from aqueous solutions [J]. Clay Miner. 2014, 49 (4): 527–539.

- [148] Tagawa H. Thermal decomposition temperatures of metal sulfates [J]. *Thermochim. Acta*. 1984, 80 (1): 23–33.
- [149] Yi X, Huang C, Wang W, et al. *Inorganic Chemistry Series: Book seven* [M]. 4th ed. Beijing: Science Press, 1992.
- [150] Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F. *Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement* [M]. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1969.
- [151] Levin E M, McMurdie H F. *Phase diagrams for ceramists 1975 supplement* [M]. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1975.
- [152] Hashimoto S, Yamaguchi A. Synthesis of α - Al_2O_3 platelets using sodium sulfate flux [J]. *J. Mater. Res.* 1999, 14 (12): 4667–4672.
- [153] Cudennec Y, Lecerf A. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited [J]. *J. Solid State Chem.* 2006, 179 (3): 716–722.
- [154] Onghena B, Binnemans K. Recovery of Scandium(III) from Aqueous Solutions by Solvent Extraction with the Functionalized Ionic Liquid Betainium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54 (6): 1887–1898.
- [155] Baba Y, Fukami A, Kubota F, et al. Selective extraction of scandium from yttrium and lanthanides with amic acid-type extractant containing alkylamide and glycine moieties [J]. *RSC Adv.* 2014, 4 (92): 50726–50730.
- [156] Zhao Z, Baba Y, Yoshida W, et al. Development of novel adsorbent bearing aminocarbonylmethylglycine and its application to scandium separation [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2016.
- [157] Isogawa C, Murayama N, Shibata J. Solvent Extraction of Scandium with Mixed Extractant of Versatic Acid 10+ TBP [J]. *J. Eng. Sci. Technol. Proc.* 2015, 10: 78–85.
- [158] Wang Y, Yue S, Li D, et al. Solvent extraction of scandium (III), yttrium (III), lanthanides (III), and divalent metal ions with sec-nonylphenoxy acetic acid [J]. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2002, 20 (6): 701–716.
- [159] Bo Q, Lu J, Li D, et al. Extraction separation and mechanism of scandium by sec-octylphenoxy acetic acid from other rare earth elements [J]. *Chin. J. Anal. Chem.* 2001, 29 (1): 45–48.
- [160] Keqin W, Jiawei S, Yan G, et al. Leaching Rare Earth Elements from Alumina Red Mud Hydrochloric Acid [J]. *Chin. J. Rare Metals.* 2012, 4: 029.
- [161] 陈家镛. 湿法冶金手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.