

赤泥综合回收利用研究进展及展望

李义伟,付向辉,李 立,曾 娟

(长沙矿冶研究院有限责任公司,湖南 长沙 410012)

摘 要:赤泥是氧化铝生产过程中产生的高碱性工业固体废弃物,具有排放量大,碱性强,环境风险高等特点。随着国民经济及国防建设对铝材料需求量的增大,赤泥的堆存量也不断增加,已成为有色金属冶炼行业排放量最大的难处理工业废渣,制约着氧化铝行业的健康可持续发展,其综合利用已迫在眉睫。本文综述了赤泥的产生途径,物质组成,重点阐述了赤泥在铁、铝、钛、钪及其他的稀土金属综合回收利用现状,剖析综合回收过程中存在的问题,提出赤泥综合性、系统性开发利用的广阔应用前景,为赤泥资源化综合利用提供科学参考。

关键词:赤泥;氧化铝;综合回收;钪;稀土

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2020)06-0097-11

氧化铝是生产战略性材料金属铝最重要的原材料^[1],在氧化铝生产过程中所产生的赤泥受限于综合回收工艺技术条件,只能堆放在尾矿坝,已成为有色金属冶炼行业排放量最大的工业废渣^[2]。目前,全球赤泥累积堆存量已超过 42 亿吨,并以 1.7 亿吨的速度逐年增加^[3]。赤泥碱性强、盐分高,堆场占用大量土地,破坏植被,还严重污染周围土壤与水体,尤其在恶劣气候条件下易引发溃坝,严重威胁周边环境及居民生产和生活安全^[4,5]。据报道,中国、匈牙利、印度和越南等国都因赤泥堆场溃坝引起多起严重污染事件^[6]。另一方面,随着氧化铝产业的持续快速发展,铝土矿资源供应日趋紧张和环保压力日趋严峻,倒逼着氧化铝企业将赤泥作为二次资源充分地进行开发利用,进而为企业带来

新的活力和经济增长点。

基于此,国内外科研人员在赤泥处置及资源化利用方面开展了大量工作,具体体现在两个主要方向:(1)赤泥的无害化处理。采用磷石膏、蚯蚓粪肥、微生物改良等多种方式进行赤泥生态化处置,促进土壤化进程,实现堆场植被重建,最终实现赤泥无害化处置^[7]。(2)赤泥作为二次资源的有效开发。赤泥的综合利用主要包括有价元素 Fe、Al、Ti 和稀土元素等的综合回收、建筑材料和环境材料制备三大领域^[8-10]。但赤泥碱性强、盐分高、具有放射性等特点制约了综合利用过程,尚未有经济有效的大规模处置及综合利用技术,致使全球利用率不足 10%,规模化实施赤泥无害化处理和资源再利用已迫在眉睫^[11]。

收稿日期:2018-08-27

基金项目:国家重点研发计划固废资源化专项课题(2018YFC1900304);长沙矿冶研究院有限责任公司技术创新项目(2019-HB-A5-02)

作者简介:李义伟(1990-),男,河南周口人,硕士,工程师,主要从事固体废物处置及资源化研究;通讯作者:李 立,E-mail: lili9076@163.com)

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20200613

赤泥中含有丰富的有价金属元素,提取有用元素,开发高附加值产品对于赤泥减量化及大规模应用具有十分重要的意义。本文在调研国内外文献的基础上,阐述了赤泥的产生途径、物质组成,总结了赤泥在有价金属 Fe、Ti、钕及其他稀土金属回收的综合利用现状,剖析了综合利用过程中存在的问题,展望了未来资源化利用的重点研究和发展方向。

1 赤泥的产生及物质组成

目前,氧化铝生产工艺主要有拜耳法、烧结法

和联合法^[12~14]。拜耳法是在高温、高压条件下,利用 NaOH 将铝土矿中的多种形态的 Al 溶解,不溶物水洗排出,形成拜耳法赤泥(图 1a),具有工艺简单,成本低等优点,但对矿石品位要求较高。烧结法通过高温烧结碳酸钠,石灰和铝土矿混合物,将氧化铝转化为可溶性铝酸钠,杂质以不溶物形式作为烧结法赤泥排出(图 1b)。烧结法可以处理低品位铝土矿,但能耗较高。联合法是拜耳法与烧结法相结合的联合生产工艺,分为平行、串联和混合三大工艺,矿石利用率高,温度范围大,但工艺较复杂。

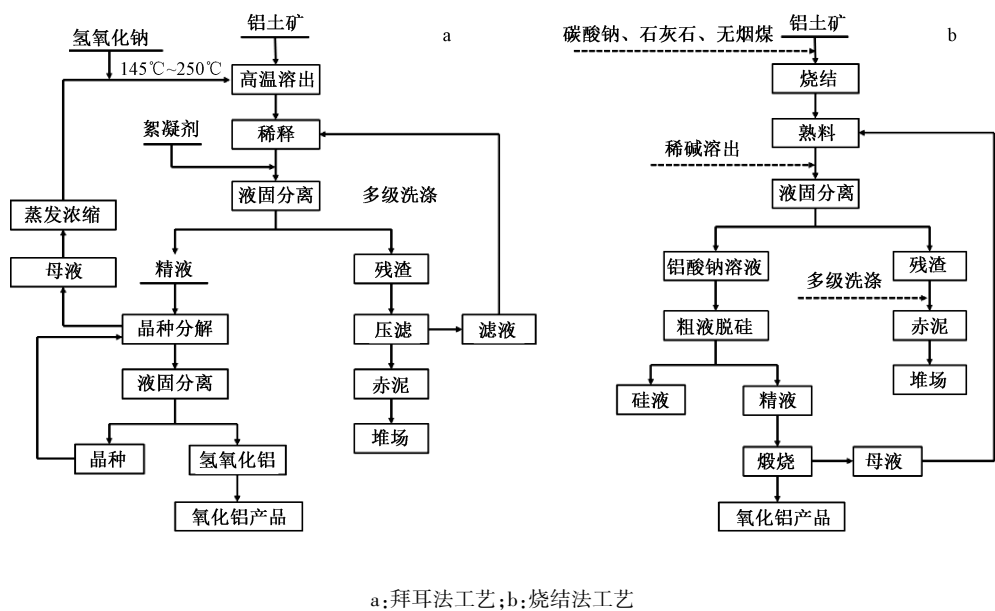


图 1 氧化铝生产工艺

a: Bayer process; b: Sintering process

Fig. 1 Alumina production process

赤泥的化学组成取决于铝土矿的成分、氧化铝生产工艺及生产过程中所加入的添加剂等,表 1 分别列出了氧化铝企业所排放赤泥的化学组成^[6,15]。

由表 1 可知,赤泥的主要化学成分为 Na₂O、Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、CaO 和 TiO₂ 等可回收的有价金属,一般除拜耳法赤泥外,大多为高硅高钙高铁赤泥。

表 1 国内氧化铝厂赤泥的化学组分/%					
Table 1 Chemical composition of bauxite residue in China alumina plant/%					
Composition	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Caustic alkali
Content	9. 18~25. 90	2. 64~9. 39	7. 5~24. 0	5. 00~32. 2	8. 06~11. 77
Composition	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	REO
Content	18. 0~38. 5	2. 5~4. 0	0. 04~0. 77	1. 50~2. 05	0. 0014~0. 0015

赤泥中的稀土金属元素主要是以分散状态不均匀地分布于赤泥的各个物相中,表 2 分别列出了赤泥中稀土稀有金属元素化学成分^[15~17]。由表 2 可知,

赤泥中含有丰富的稀土元素,如 Sc、La、Ce、Nd、Sm 等,是一种宝贵而丰富的二次资源,回收赤泥中的稀土元素具有十分重要的经济效益及社会意义。

表 2 赤泥中稀土稀有金属元素化学成分/%

Table 2 Chemical composition of rare earth elements in bauxite residue/%

Composition	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Ga	Tb
Content	308.3~309.3	604.6~626.8	40.3~56.8	203.6~216.6	29.9~40.6	4.55~5.74	21.5~32.6	3.3~4.4
Composition	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc	Dy
Content	3.93~4.82	11.2~13.8	1.44~1.74	8.7~10.3	1.35~1.54	80.5~99.6	64.3~69.3	17.8~21.5

赤泥中的矿物组成因生产工艺,矿石种类的不同而存在差异(表 3)^[18,19]。矿物组成主要为方钠石、钙霞石、铝酸三钙(TCA)、方解石、一水硬铝石、水化石榴石和三水铝石,其含量取决于铝土矿的来源和溶出

过程。赤泥的碱性矿物一般具有微溶性,并且具有很强的酸中和能力,是赤泥碱性的根本。而赤泥中的稀土元素主要以分散的状态分布在钙钛矿、钛水化石榴石、钙水化石榴石三种矿物中^[20,21]。

表 3 典型氧化铝厂赤泥碱性矿物及化学组分/%

Table 3 Alkaline minerals and chemical components of typical alumina plants/%

Alumina enterprise	Sodalite	Cancrinite	Tricalcium	Calcite CaCO ₃	Diaspora α-AlOOH	Hydrated garnet	Gibbsite Al(OH) ₃
	[Na ₆ Al ₆ Si ₆ O ₂₄] ·	[Na ₆ Al ₆ Si ₆ O ₂₄] ·	aluminate			Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _x ·	
	[2NaX or NaX] ^a	X[CaCO ₃] ^b	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂			(OH) _{12-4x} ^c	
Henan	○	●	○	46.8	○	○	○
Guangxi	○	8.9	○	4.2	○	33.2	○
Shandong	●	○	○	14.0	○	●	○
Shanxi	5.8	○	○	36.2	○	○	○

注:○:不存在或含量太低;●:存在,但含量不清楚;a:X 可能是 Cl⁻,CO₃²⁻,OH⁻或 SO₄²⁻;b:钙霞石具有 X(0 至 2)结合水,取决于离子空位;0·2 · CaCO₃,1·2 · NaOH,2·Na₂SO₄;c:x 取决于铝酸钠溶液中 SiO₂,Al₂O₃ 和 Na₂O 的浓度以及溶出过程中 CaO 的添加。

2 赤泥中有价金属回收利用现状

赤泥中含有大量的可回收再利用的有价金属,如铁、铝、钛、稀土等,在氧化铝冶炼过程中,稀土元素形成稀土氧化物凝胶在赤泥中富集,其富集程度是铝土矿原矿石的 1.22~1.76 倍,是一种宝贵而丰富的有价金属回收资源,并且目前尚未得到充分利用^[22,23]。综合回收利用赤泥中的有价金属可有助于实现赤泥的资源化,并减少环境污染,具有重要的意义,图 2 是赤泥中主要的有价元素回收工

艺流程。

2.1 回收铁铝

赤泥中 Fe 含量较高而呈现红色,拜耳法赤泥中 Fe₂O₃ 可达 30% 以上。另外,赤泥中也残余大量的 Al,研究人员对赤泥中 Fe、Al 的回收做了大量研究,Li 等^[24]利用高梯度超导磁分离系统有效地将粒径小于 100 μm 的赤泥分离为高铁矿物和高铁残渣,在熔炉中将高铁矿物直接冶炼为铁产品,高铁残渣经处理后可生产水泥。Zhu 等^[25]采用焙烧还原-磁选工艺,在碳酸钠添加量 8%,磨矿细度

0.074 mm 90%以上,磁场强度 0.08 T 的高温条件下,赤泥中铁的回收率达 95.76%。Mishra 等^[26]采用碳热还原法回收赤泥中的铁,Fe 的金属化率超过 94%,通过熔化可得到生铁产品,但只适合铁含量较高的赤泥。Liu 等^[27]采用直接还原焙烧和磁选联合工艺回收拜耳法赤泥中的铁,在实验优化条件下铁的回收率为 81.40%。Li 等^[28]在优化的实验条件下,采用焙烧-浸出工艺对赤泥中的氧化铝及氧化铁进行回收,氧化铝和氧化铁回收率分别可达 89.71%、60.67%。Liu 等^[27]对赤泥直接进行还原焙烧,然后进行磁选分离赤泥中的铁,并将磁选后的铝硅渣与消石灰混合作为建筑材料,氧化铁富集率达 88.77%,回收率达 81.40%,金属化率达 97.69%,建筑材料的抗压强度可达 24.10 MPa。孙静等^[29]向赤泥中添加氯化铵,在 400 ℃ 条件下焙烧,最终铁的回收率可达 80%。然而,焙烧工艺操作复杂、能耗高、污染重,直接酸浸法相对简便、节能、并保持金属易溶状态。鲁桂林等^[30]采用 6 mol/L 的盐酸,在液固比为 4,酸浸温度为 109 ℃,酸浸时间 1 h,二次浸出的条件下,氧化铁和氧化铝的浸出率达到 98.39%和 89.00%。Pepper 等^[31]采用酸浸法回收赤泥中的有价金属,发现磷酸和盐酸处理条件下,铁和钛的回收率最高,铁回收率为 76%~78%、钛回收率为 23%~24%,而磷酸处理下的硅与铝回收率最高,分别为 49%和 50%,提出了选择性回收金属元素的方法。

2.2 回收钛

赤泥中含有大量的钛矿资源,特别是印度氧化铝企业排放的赤泥中 TiO₂ 含量超过 20%,是很好的钛矿资源。Ti 不溶于盐酸,一般可用盐酸浸出铝和铁等元素,Ti 以 TiO₂ 的形式富集在浸出渣中,再利用硫酸溶解浸出渣,生成钛氧硫酸盐,经水解、焙烧得到高纯的 TiO₂。Kasliwal 等^[32]在 60 ℃~90 ℃、1.0 mol/L~1.5 mol/L 的盐酸溶液中将赤泥中 Fe、Ca、Na、Al 等成分浸出,然后与碳酸钠在高温下焙烧,并通过水洗、富集,Ti 的富集率可达 76%。姜平国等^[33]将赤泥经球磨、低浓度盐酸一次酸浸、硫酸

二次酸浸、萃取、离子交换分离等工艺操作,Ti 的浸出率超过 80%。张江娟^[34]先用盐酸浸出赤泥中的铁、铝、钠等,再采用浓硫酸酸解固液分离后的浸出渣,对赤泥中的钛进行富集,纯度达 95%以上。王琪等^[35]将一定粒度的赤泥在高温下焙烧,再利用硫酸浸出赤泥中的钛,TiO₂ 的浸出率为 54.3%。Agatzini-leonardou 等^[36]在无预处理条件下,利用稀硫酸浸出赤泥中的 Ti,基于赤泥重量的钛回收率达到 64.5%。Maitra 等^[37]利用盐酸-硫酸两段浸取回收印度地区赤泥中的 TiO₂,其中赤泥中 TiO₂ 质量分数为 15%~18%,可有效地回收 TiO₂,并且整个过程中可以循环使用酸。Vakilchap 等^[38]利用 *Aspergillus niger* 生物浸出回收赤泥中的 Al、Fe、Ti,浸出率分别为 69.8%、25.4%、60%,也能充分回收有价金属,并且能耗和污染较低。Liu 等^[39]调研发现微生物浸出赤泥中的有价金属相比于无机酸浸出更加经济环保,并且能显著降低放射性金属和重金属含量。

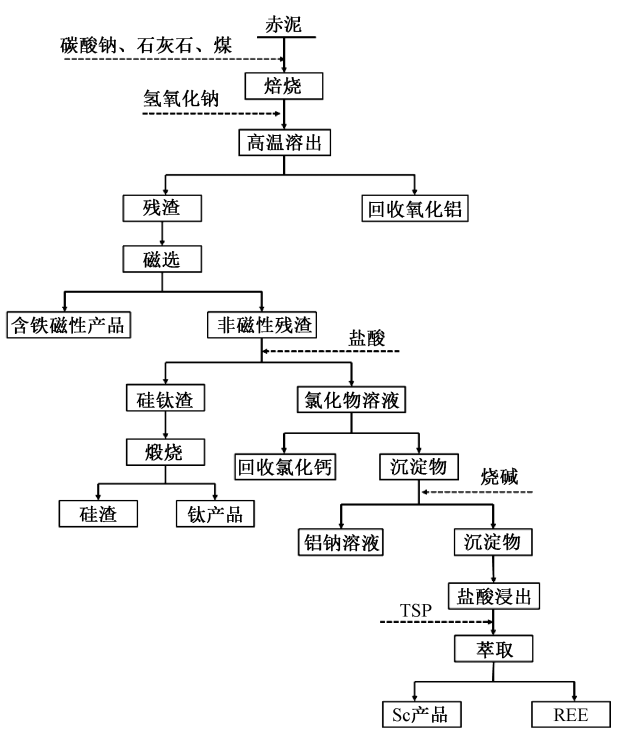


图 2 赤泥中主要的有价金属回收工艺

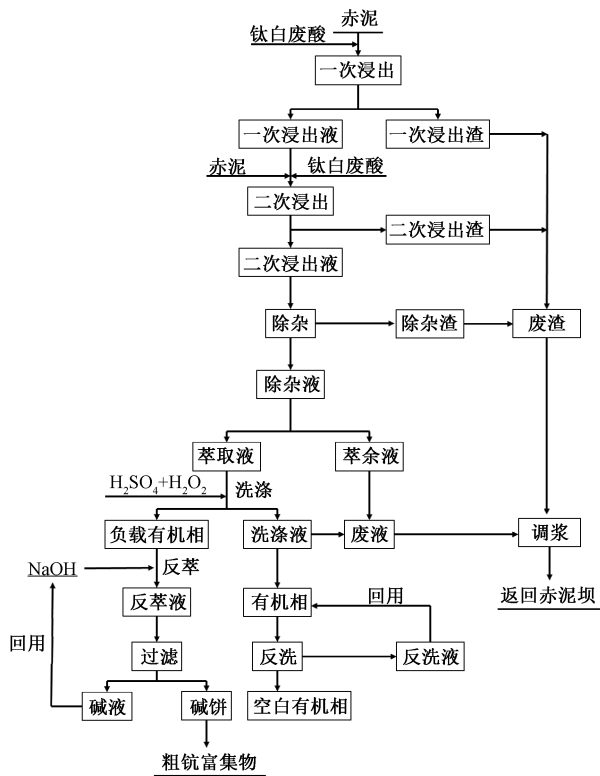
Fig. 2 Major valuable metal recycling process of bauxite residue

2.3 回收钪及其他稀土

钪是一种典型的稀散元素,其很少形成单独的矿物,由于其特殊的物化性质,广泛被用于航天、核能、电光源等领域。铝土矿中含有丰富的钪,经过氧化铝生产工艺后,钪在赤泥中富集, Sc_2O_3 含量可达 0.02%, 是很好的提钪资源^[40]。工业实际生产中,赤泥中钪的提取一般经过初步富集、除杂制取粗钪、制取高纯氧化钪、制取高纯金属钪四个阶段。Wang 等^[41]发现稀硫酸可浸出赤泥中的钪,有机溶剂可萃取浸出液中的钪,并与其他金属分离,钪回收率达 99%,并不含铁铝等杂质。王晓娟等^[42]利用以 Cyanex272 为载体的乳状液膜从赤泥浸出液中提取钪,钪的提取率达 90%,有效地实现了资源的再利用。肖金凯等^[43]通过对比各类提钪的萃淋萃取工艺,发现赤泥中的钪并不是呈现离子吸附型,在氧化铝生产过程中钪并没有进入生成的硅酸盐矿物中。王克勤等^[44]发现液固比对赤泥中钪的浸出率有很大的影响,也影响着浸出渣的渣量,所使用的盐酸的浓度对浸出液的铁含量也有很大影响,在优化的实验条件下,钪的浸出率在 85%以上。王克勤等^[45]还在赤泥中加入碳粉和石灰,进行还原熔炼,将钪与铁富集至炉渣,再利用碱液浸出后,将钪进一步富集至浸出渣,然后酸浸或氯化,再进行提纯,可得到高纯度钪的化合物。此外,王克勤等^[46]研究了拜耳法赤泥脱铝-提钪工艺,先将熟料经稀碱液溶出、洗涤后,降低了赤泥中 78.73% 的氧化铝,然后利用 2% 的混合萃取剂萃取钪,萃取率达 90.60%,经反萃,草酸沉积,焙烧等工艺,得到纯度为 95.20% 的氧化钪。樊艳金等^[47]利用钛白废酸浸出赤泥中的有价金属元素,在筛选的最佳工艺条件下,钪、钛和钒的浸出率分别达 62.12%、50.85% 和 40.56%,实现了“以废治废”。尹中林等^[48]采用浓盐酸将赤泥制成赤泥浆,进行一次浸出,二次萃取,在适宜的实验条件下,钪的浸出率达 92.48%,得到纯度为 95.25% 的 Sc_2O_3 。Piga 等^[49]将赤泥与助熔剂 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 混合在高温下焙烧后,助熔剂先熔融为液相,提供半流动态的环境,促进溶

子互扩散及降低赤泥的烧结温度,再利用盐酸浸出,并采用离子交换树脂进行吸附,再利用盐酸解吸,Sc、Y、REE 则留在树脂中,再进行萃取分离及反萃,可得高纯的 Sc_2O_3 。Ochsekühn-Petropoulou 等^[50]在硫酸介质中将赤泥矿浆与树脂搅拌混合,钪、铈、钍等被选择性吸附于树脂中,经过滤,十级逆流吸附等操作,进入树脂相中的钪为 50%,提纯后可得 98%~99% 的高纯钪。

近些年,科研人员对赤泥综合回收稀土金属开展了大量富有成效的研究工作,取得了一定进展。科研人员利用钛白废酸回收赤泥中的稀土元素钪,并进行了中试生产,回收率达 70% 以上,取得很好的经济效益,主要流程包括粗钪富集物的制备、高纯氧化钪的制备两段工艺,生产工艺如图 3 与图 4 所示。



此工艺主要是分步回收有价金属,对赤泥加碳还原焙烧处理后,经磁选进行选铁,再进行浮选脱硅,得到选铁脱硅后的赤泥残渣。残渣经 H_2SO_4 熟化,浸出赤泥中的有价金属,最后利用萃取剂分离提取各种有价金属。水浸渣经水洗至中性,直接可用于建材的制备。该工艺可将赤泥中的有价金属分步进行有效的分离,并且有价金属提取后的残渣可用于建材的制备,实现了零排放的目标。但此工艺仅仅是在实验阶段,工业化后有否经济效益,还需进一步的实践证明。

研究学者对赤泥中其他稀土金属回收也做了大量研究,Abhilash 等^[51]在 H_2SO_4 介质中回收赤泥中的镧和铈,在优化实验条件下,镧的最大回收率达 99.9%,铈的回收率达 99.9%。OCHSENKÜHN-PETROPULU 等^[52]通过考察不同酸浓度和参数条件的影响,采用硝酸浸出稀土金属,钪、钇、重稀土元素、中稀土元素和轻稀土元素的浸出率分别为 80%、90%、70%、50% 和 30%,但硝酸具有强氧化性,可用盐酸或硫酸替代。Qu 和 Lian 等^[53]利用微生物浸出赤泥中的稀土元素(REEs)和放射性元素,筛选出鉴定为三色青霉的名为 RM-10 的丝状产酸真菌,在密度为 2% 和 5% (w/v) 的条件下,经一步和两步浸出的赤泥可满足放射性规定,降低了环境风险。

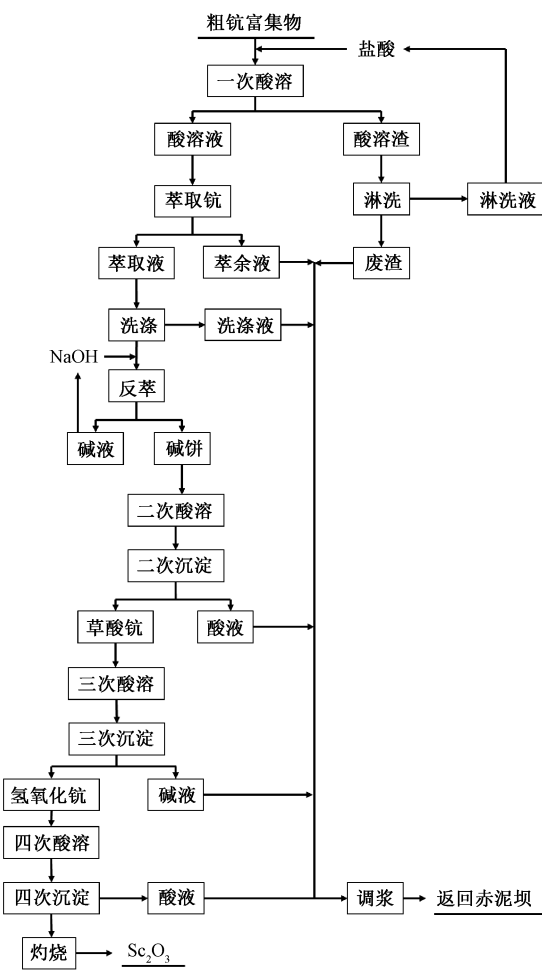


图 4 粗钪富集物精制高纯氧化钪工艺
Fig. 4 Process for high-purity scandium oxide preparation by scandium enrichment

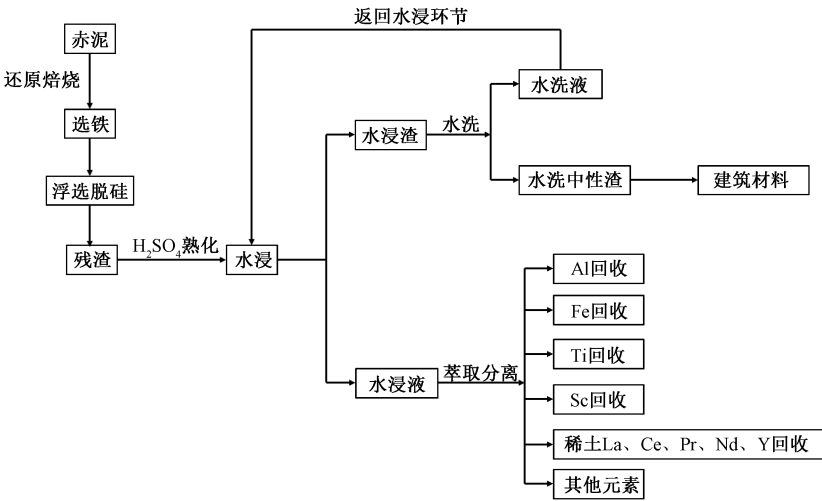


图 5 综合利用赤泥工艺流程
Fig. 5 Process of bauxite residue comprehensive utilization

3 存在问题

开展赤泥中有价金属回收利用工作符合国家政策方针要求,也是解决氧化铝行业发展过程中不可回避的技术难题,虽然赤泥中有价金属回收研究取得了一定的成果,但赤泥中有价金属回收在工业实际应用中并未得到大规模推广利用,主要由于以下原因:

1. 难度高。稀土在赤泥中的含量大概为0.0014%~0.0015%,并且赤泥中成分复杂,矿泥和微细颗粒含量较高,杂质较多,严重干扰着赤泥中有价金属的回收。另外,从赤泥中直接提取稀土难度很大,一般最终利用萃取或离子交换工艺提取稀土元素,工艺繁琐,操作复杂。

2. 工艺技术局限性。由于赤泥的化学组分及矿物组分等因氧化铝生产工艺、铝土矿的成分的不同而不同,因此一般的赤泥中有价金属的回收工艺技术主要是针对于某一类赤泥,甚至某一个氧化铝企业所排放的赤泥,不能普遍适用,有很大的局限性。

3. 污染重。从赤泥中回收稀土,一般要经过高温焙烧或浓酸浸出等操作,会产生大量的“工业三废”,并且能耗高,污染严重。

4. 经济成本高。一般赤泥中氧化钙和二氧化硅含量较高,直接酸浸分离和提取赤泥中的稀土金属较为困难,即使在实验室成功提取稀土金属,但用于工业化、规模化生产难度较高,产生的经济效益较低,也是不可取的。

4 结论及展望

近些年,国内外对于赤泥中有价金属回收开展了大量的研究工作,赤泥中回收铁、铝、钛及稀土金属在技术上是可行的,但要实现赤泥有价金属回收工业化,解决氧化铝行业发展过程中不可回避的技术难题,仍需做出大量努力。未来赤泥中有价金属回收研究建议关注以下方向:

1. 开发经济、节能、环保、高效的金属回收工

艺,缩短工艺,提高工艺的适应范围及普遍适用性,降低工艺能耗及经济成本,并提高有价金属,特别是稀土金属的回收率。

2. 进行跨学科、多领域的技术研究,形成技术支撑体系,研发赤泥综合利用技术及减排技术,在回收有价金属同时,进一步综合利用其他有价成分,使综合回收达到“零”排放。

3. 赤泥综合利用过程中,进行环境指标监测和控制,包括粉尘控制,地下水和地表水监测,有毒有害及放射性物质监测等。分析潜在风险,提出有效改进措施,防止二次污染。

4. 关注赤泥资源化综合利用创新技术,开展资源化利用过程的机理研究,为综合利用提供理论依据和技术支持。

参考文献:

- [1] 许国栋, 敖宏, 余元冠. 可持续发展背景下世界铝工业发展现状、趋势及我国的对策[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2040-2051.
Xu G D, Ao H, She Y G. Current status and development trend of aluminum industry in world and strategy suggestions in China under background of sustainable development[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2040-2051.
- [2] Zhu F, Zhou J Y, Xue S G, Hartley W, Wu C, Guo Y. Aging of bauxite residue in association of regeneration: A comparison of methods to determine aggregate stability & erosion resistance[J]. Ecological Engineering, 2016, 92(3): 47-54.
- [3] United States Government Printing Office, Washington. USGS(United States Geological Survey) (2016) Mineral commodity summaries: bauxite and alumina[OL]. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/index.html#mcs>.
- [4] Renforth P, Mayes W M, Jarvis A P, Burke I T, Manning D A C, Gruiz K. Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing[J]. Science of Total

- Environment, 2012, 421-422(3): 253-259.
- [5] Courtney R, Kirwan L. Gypsum amendment of alkaline bauxite residue-plant available aluminium and implications for grassland restoration[J]. Ecological Engineering, 2012, 42(5): 279-282.
- [6] Xue S G, Kong X F, Zhu F, Hartley W, Li X F, Li Y W. Proposal for management and alkalinity transformation of bauxite residue in China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(13): 12822-12834.
- [7] 薛生国, 吴雪娥, 黄玲, 黄楠. 赤泥土壤化处置技术研究进展[J]. 矿山工程, 2015, 3(2): 13-18.
- Xue S G, Wu X E, Huang L, Huang N. Progress in the research on ecological treatment of bauxite residues[J]. Mine Engineering, 2015, 3(2): 13-18.
- [8] Yang S, Zhang Y, Yu J M, Huang T Z, Tang Q, Chu P K, Qi L. Multi-functional honeycomb ceramic materials produced from bauxite residues[J]. Materials & Design, 2014, 59(6): 333-338.
- [9] Bhatnagar A, Vilar V J P, Botelho C M S, Boaventura R A R. A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater[J]. Environmental Technology, 2011, 32(3): 231-249.
- [10] 史丽, 彭先佳, 栾兆坤. 活化赤泥去除猪场废水生化处理出水中的磷和重金属[J]. 环境科学学报, 2009, 29(11): 2282-2288.
- Shi L, Peng X J, Luan Z K. Use of activated red mud to remove phosphate and heavy metal from the effluent of biologically treated swine wastewater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(11): 2282-2288.
- [11] 黄玲, 李义伟, 薛生国, 朱锋, 吴川, 王琼丽. 氧化铝赤泥堆场盐分组成变化[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(11): 2433-2439.
- Huang L, Li Y W, Xue S G, Zhu F, Wu C, Wang Q L. Salt composition changes in different stacking ages of bauxite residue[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(11): 2433-2439.
- [12] Xu B, Smith P, Silva L D. The Bayer digestion behaviour of transition aluminas formed from roasted gibbsite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 122(27): 22-28.
- [13] Liu W C, Yang J K, Xiao B. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(3-4): 220-231.
- [14] Liu P W, Zhang L H, Zhang X F, Zhang P Y, Li K G. Theoretical basis of new technology in predesilicification and bauxite dressing-Bayer process and industrial technique of new technology[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2000, 51(6): 734-739.
- [15] 廖春发, 卢惠明, 邱定蕃, 许秀莲. 从赤泥中综合回收有价金属工艺的研究进展[J]. 轻金属, 2003, (10): 18-22.
- Liao C F, Lu H M, Qiu D F, Xu X L. Recovering valuable metals from red mud generation during alumina production[J]. Light Metals, 2003, (10): 18-22.
- [16] 庾必阳, 王建丽, 张覃. 稀土元素在铝土矿中的赋存状态及利用现状[J]. 稀土, 2007, 28(1): 117-119.
- Tuo B Y, Wang J L, Zhang T. Occurrence and utilization of rare earth element in bauxite[J]. Chinese Rare Earths, 2007, 28(1): 117-119.
- [17] 姜平国. 赤泥中回收稀土金属的综述[J]. 资源再生, 2005, 24(12): 8-9.
- Jiang P G. Review of recovering rare earth metals in red mud[J]. Resource Regeneration, 2005, 24(12): 8-9.
- [18] 薛生国, 李晓飞, 孔祥峰, 吴川, 李义伟, 李萌, 李楚璇. 赤泥碱性调控研究进展[J]. 环境科学学报, 2017, 37(8): 2815-2828.
- Xue S G, Li X F, Kong X F, Wu C, Li Y W, Li M, Li C X. Alkaline regulation of bauxite residue: A comprehensive review[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(8): 2815-2828.
- [19] Gräfe M, Power G, Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1): 60-79.

- [20] 陈代演, 王华. 贵州若干铝土矿床的稀土元素地球化学研究[J]. 贵州地质, 1997, 2(14): 132-144.
- Chen D Y, Wang H. A study on REE geochemistry of some bauxite deposits in Guizhou[J]. Guizhou Geology, 1997, 2(14): 132-144.
- [21] 杨元根, 刘世荣, 金志升. 贵州老万场金矿床红土化作用及对金赋存状态的制约[J]. 地球化学, 2004, 33(4): 414-422.
- Yang Y G, Liu S R, Jin Z S. Laterization and its control on gold occurrence in Laowanchang gold deposit, Guizhou province [J]. Geochimica, 2004, 33(4): 414-422.
- [22] 匡敬忠, 肖坤明, 曾军龙. 从铝土矿、磷矿及铌钽矿中综合回收稀土的研究进展[J]. 稀土, 2012, 33(1): 81-85.
- Kuang J Z, Xiao K M, Zeng J L. Progress in research on rare earth recovery from bauxite, phosphorite and Nb-Ta minerals [J]. Chinese Rare Earths, 2012, 33(1): 81-85.
- [23] 杨军臣, 王凤玲, 李德胜, 费涌初, 王玲. 铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态及走向查定[J]. 矿冶, 2004, 13(2): 89-92.
- Yang J C, Wang F L, Li D S, Fei Y C, Wang L. Investigation on occurrence and trend of rare and rare-earth elements associated in bauxite[J]. Mining & Metallurgy, 2004, 13(2): 89-92.
- [24] Li Y, Wang J, Wang X, Wang X J, Wang B Q, Luan Z K. Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation[J]. Physica C Superconductivity & Its Applications, 2011, 471(3): 91-96.
- [25] Zhu D Q, Chun T J, Pan J, He Z. Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt[J]. Journal of Iron and Steel Research(International), 2012, 19(8): 1-5.
- [26] Mishra B, Staley A, Kirkpatrick D. Recovery of value-added products from red mud[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2002, 19(2): 87-94.
- [27] Liu W C, Yang J K, Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 474-478.
- [28] Li X B, Wei X, Liu W, Liu G H, Peng Z H, Zhou Q S, Qi T G. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(5): 1342-1347.
- [29] 孙静, 王家伟, 吴成艳. 高效回收赤泥中铁的研究[J]. 贵州化工, 2011, 36(2): 27-29.
- Sun J, Wang J W, Wu C Y. The researching of recycling iron effectively from the red mud[J]. Guizhou Chemical Industry, 2011, 36(2): 27-29.
- [30] 鲁桂林, 迟松江, 毕诗文. 赤泥中氧化铝和氧化铁的浸出[J]. 材料与冶金学报, 2010, 9(1): 31-34, 67.
- Lu G L, Chi S J, Bi S W. Leaching of alumina and iron oxide from red mud [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2010, 9(1): 31-34, 67.
- [31] Pepper R A, Couperthwaite S J, Millar G J. Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si [J]. Minerals Engineering, 2016, 99: 8-18.
- [32] Kasliwal P, Sai P. Enrichment of titanium dioxide in red mud: A kinetic study[J]. Hydrometallurgy, 1999, 53(1): 73-87.
- [33] 姜平国, 王鸿振. 从赤泥中浸出钛的研究[J]. 中国有色冶金, 2008, (2): 52-54.
- Jiang P G, Wang H Z. Study on titanium recovery from red mud [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008, (2): 52-54.
- [34] 张江娟. 从赤泥中回收二氧化钛的初步研究[J]. 中国资源综合利用, 2003, 21(1): 28-30.
- Zhang J J. Preliminary study recovery titanium dioxide from red mud of industrial slag [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2003, 21(1): 28-30.
- [35] 王琪, 姜林. 硫酸浸出赤泥中铁、铝、钛的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2011, 51(4): 90-94.
- Wang Q, Jiang L. Study on leaching of Fe, Al and Ti

- from red mud with sulfuric acid[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2011, 51(4): 90-94.
- [36] Agatzini-Leonardou S, Oustadakis P, Tsakiridis P E, Markopoulos C. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2/3): 579-586.
- [37] Maitra P K. Recovery of TiO_2 from red mud for abatement of pollution and for conservation of land and mineral resources[J]. *Light Metals*, 1994, 27(3): 159-165.
- [38] Vakilchap F, Mousavi S M, Shojaosadati S A. Role of *Aspergillus niger*, in recovery enhancement of valuable metals from produced red mud in Bayer process[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 991-998.
- [39] Liu Z B, Li H X. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud-A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 155(1): 29-43.
- [40] 房辉, 郭年祥. 氧化铝固体废渣-赤泥的回收利用现状[J]. *中国资源综合利用*, 2011, 29(9): 21-24.
- Fang H, Guo N X. The current situation of recovery and utilization of red mud from alumina solid waste[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2011, 29(9): 21-24.
- [41] Wang W W, Pranolo Y, Chu Y C. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA[J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 108(16): 96-102.
- [42] 王晓娟, 李小康. 乳液液膜法从赤泥浸出液中提取钪[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2008, (2): 25-27.
- Wang X J, Li X K. Scandium extraction from red mud solution by emulsion liquid membrane[J]. *Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy)*, 2008, (2): 25-27.
- [43] 肖金凯. 工业废渣赤泥中抗的分布特征[J]. *地球与环境*, 1996, (2): 82-86.
- Xiao J K. Distribution characteristics of resistance in red mud[J]. *Earth and Environment*, 1996, (2): 82-86.
- [44] 王克勤, 于永波, 王皓, 陈津. 赤泥盐酸浸出提取钪的试验研究[J]. *稀土*, 2010, 31(1): 95-98.
- Wang K Q, Yu Y B, Wang H, Chen J. Experimental investigation on leaching scandium from red mud by hydrochloric acid[J]. *Chinese Rare Earths*, 2010, 31(1): 95-98.
- [45] 王克勤, 于永波, 王皓, 陈津. 从赤泥中提取抗的工艺现状[J]. *轻金属*, 2008, (10): 16-19.
- Wang K Q, Yu Y B, Wang H, Chen J. Current situation of recovering scandium from red mud[J]. *Light Metals*, 2008, (10): 16-19.
- [46] 王克勤, 李爱秀, 邓海霞, 陈津. 山西拜耳法赤泥脱铝提取氧化钪的研究[J]. *稀土*, 2012, 33(3): 78-81.
- Wang K Q, Li A X, Deng H X, Chen J. Study on removal of aluminum and extraction of scandia from Shanxi Bayer process red mud[J]. *Chinese Rare Earths*, 2012, 33(3): 78-81.
- [47] 樊艳金, 梁焕龙, 黄泰元, 张建飞, 郭旦奇. 用钛白废酸浸出赤泥的试验研究[J]. *湿法冶金*, 2014, 33(5): 375-377.
- Fan Y J, Liang H L, Huang T Y, Zhang J F, Guo D Q. Leaching of red mud using titanium white waste acid[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2014, 33(5): 375-377.
- [48] 尹中林. 从平果铝矿的拜耳法赤泥中提取 Sc_2O_3 的初步试验研究[J]. *铝镁通讯*, 1989, (3): 15-23.
- Yin Z L. Preliminary experimental study on extraction of Sc_2O_3 from Bayer process red mud of Pingguo aluminum mine[J]. *Aluminum Magnesium Communications*, 1989, (3): 15-23.
- [49] Piga L, Pochetti F, Stoppa L. Recovering metals from red mud generate during alumina production[J]. *Jom*, 1993, 45(11): 54-59.
- [50] Ochsenkühn-Petropoulou M T, Hatzilyberis K S, Mendrinos L N, Salmas C E. Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud[J]. *Genetic Psychology Monographs*, 2002, 41(23): 5794-5801.
- [51] Abhilash, Sinha S, Sinha M K, Pandey B D. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud[J]. *International Journal of Mineral Processing* 2014, 127

(10):70-73.

[52] Ochsenkühn-Petropulu M, Lyberopulu T, Ochsenkühn K M, Parissakis G. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching[J]. Analytica Chimica Acta, 1996, 319(1-2): 249-254.

[53] Qu Y, Lian B. Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10 [J]. Bioresource Technology, 2013, 136:16-23.

Research Progress on Comprehensive Recovery of Bauxite Residue:
A Comprehensive Review

LI Yi-wei, FU Xiang-hui, LI Li, ZENG Juan

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co. Ltd., Changsha 410012, China)

Abstract:Bauxite residue, a high-alkali solid waste, is generated during the production of alumina with the characteristics of large emissions, strong alkalinity and high environmental risks. With the increasing demand for aluminum materials in the national economy and national defense construction, the inventory of bauxite residue has also increased and become the largest emission of smelting waste in the non-ferrous metal industry, which restricts the healthy and sustainable development of the alumina industry and its comprehensive utilization is imminent. This paper reviews the production, material composition of bauxite residue, focuses on the comprehensive recovery status of Fe, Al, Ti, Sc and other rare earth metals in bauxite residue, analyzes the existing problems in the process of comprehensive recovery, puts forward the broad application prospects of comprehensive, systematic development for bauxite residue recovery, which provides a scientific reference for the comprehensive recovery of bauxite residue.

Key words:bauxite residue; alumina; comprehensive recovery; scandium; rare earth