

拜耳赤泥中镓的酸法浸出及残渣的除氟

路坊海^{1,2,3}, 肖唐付^{2,*}, 梁杰¹, 伍玉娇¹, 黄芳¹, 龙琼¹, 肖立华¹, 刘冰¹, 周登凤¹, 曾英¹

1. 贵州理工学院材料与冶金工程学院, 贵阳 550003
2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081
3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 贵州铝土矿资源普遍富含镓元素, 拜耳法工艺中, 约70%的镓随氧化铝同时溶出, 其余30%残存于赤泥中未回收直接外排, 造成镓资源的严重浪费。采用酸法工艺浸出拜耳赤泥中镓金属, 设计4因素3水平 $L_9(3^4)$ 正交实验, 考察盐酸添加量、浸出温度、浸出时间和液固比对镓浸出效果的交互影响规律, 并测试了浸出残渣对含氟水处理性能。结果表明: 影响镓浸出率因素的主次顺序依次为盐酸添加量、浸出温度、液固比和浸出时间; 最适宜浸出条件为盐酸过量系数1.2, 浸出温度70℃, 浸出时间3h, 液固比 $8\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$; 该条件下, 镓的浸出率为94.92%, 浸出溶液含Ga $3.91\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 除氟实验得出最佳除氟条件为, 残渣添加量 $25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=4.7, 接触时间6h, 旋转速率 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; 室温下进行3组平行实验, 平均除氟率为57.54%, 表明浸出残渣具有一定的除氟性能。

关键词 拜耳赤泥; 金属镓; 浸出; 浸出残渣; 除氟

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)12-6415-06 DOI 10.12030/j.cjee.201702147

Leaching gallium from Bayer red mud by acid process and removing fluoride from solution with leaching residues

LU Fanghai^{1,2,3}, XIAO Tangfu^{2,*}, LIANG Jie¹, WU Yujiao¹, HUANG Fang¹, LONG Qiong¹, XIAO Lihua¹, LIU Bing¹, ZHOU Dengfeng¹, ZENG Ying¹

1. School of Materials and Metallurgical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China
2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550081, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Guizhou bauxite ores are generally rich in gallium element, in Bayer process approximately 70% of gallium, occurring as Ga_2O_3 in bauxite, is dissolved out and accumulates in Bayer liquor, the other of 30% undissolved Ga of the ores left in red mud without treatment, resulting in significant waste of gallium resources. In the present study, the gallium in red mud was investigated by employing four-factor three-level $L_9(3^4)$ orthogonal experiments with hydrochloric acid leaching process. Moreover the property of leaching residues for removal fluoride from solution were examined. The results were as following: leaching tests; the priority of factors affecting on the gallium leaching from red mud follows hydrochloric acid addition amount > leaching temperature > liquid-solid ratio > leaching time. The leaching of gallium was maximum of 94.92% while the corresponding Ga^{3+} concentration in leaching solution was $3.91\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in complementation tests under the optimal condition which was determined for 50 g of red mud as hydrochloric acid excessive coefficient of 1.2, leaching temperature of 70℃, liquid-solid ratio of $8\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ for 3 h. Removal fluoride tests: an average removal efficiency for fluoride was 57.54% under the conditions of leaching residues $25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ at pH=4.7 for 6 h with $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ in room temperature, which showed that the leaching residues exhibited a good removal performance for fluoride solution

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(551664010, 51664009, 51664008); 贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2014]2083号, 黔科合LH字[2016]7095)

收稿日期: 2017-02-24; 录用日期: 2017-06-26

第一作者: 路坊海(1979—), 男, 博士研究生, 副教授, 研究方向: 矿冶生态与环境工程。E-mail: lufanghai2006@163.com

* 通信作者, E-mail: xiaotangfu@vip.gyig.ac.cn

treatment.

Key words Bayer red mud; Gallium; leaching; residues; removal fluoride

金属镓因其低能耗和高运算速度的特点被广泛应用于高新技术领域^[1-2]。过去 40 年,全球范围内镓的产量一直保持增长,至 2012 年产量高达 273 t,预计到 2030 年将在在此基础上增加 20 倍^[3-4]。含镓的自然资源极其匮乏,其产品主要从氧化铝生产和湿法炼锌工业中提取^[5]。贵州省是铝土矿资源大省,截至 2010 年底,已查明的铝土矿保有资源储量 5.76 亿 t,居全国第 4 位^[6]。大量勘察及研究资料表明^[7-9],贵州铝土矿资源普遍富含镓、锗、钒和稀土等伴生有价元素,一般含 Ga 20 ~ 143 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,局部高达到 0.13% ~ 1%。目前,贵州境内氧化铝企业所产赤泥废渣均直接外排储存,按每生产 1 t 氧化铝产出 1.1 ~ 1.18 t 赤泥测算,2015 年贵州氧化铝产量为 425 万 t^[6],年排放赤泥量超过 500 万 t。按 30% 镓残存于赤泥计算,年潜在排放的赤泥中所含镓资源量约 30 ~ 215 t,据当前 4N 级镓的市场价格 1 800 元 $\cdot \text{kg}^{-1}$ 测算,潜在价值约 4 800 ~ 38 700 余万。综合回收利用赤泥中的伴生元素,不仅利于降低企业成本,提高企业经济效益,同时也可满足高新技术快速发展对稀有金属的需求。经美国科学情报社的 Web of Science Database 网络数据库文献调研发现,除 ABDULVALIYEV 等^[10]采用“碱法浸出-两段碳分”工艺回收赤泥中的镓之外,相关研究报道甚少。上述工艺较为繁琐且未考虑浸出残渣的后续处理。鉴于此,本文采用了酸法浸出工艺处理贵州某氧化铝厂拜耳赤泥,探索回收镓的最优工艺条件,并测试了赤泥浸出残渣对含氟水的净化性能,为今后赤泥中镓金属的回收及浸出残渣的综合利用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

赤泥样品取自贵州某拜耳法氧化铝厂,其赤泥采用干法堆存,取样点为压滤机出料口新鲜压滤赤泥,放置 45 d,在烘箱内 108 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 24 h 后取出粉碎成粉末状混均,采用四分法取样分析,样品存储在干燥器中待用,其主要化学成分见表 1。

经 X 射线衍射仪分析,样品主要矿物为赤铁矿 (PDF # 89-0596)、含水钙铁石榴石 (PDF # 87-1971)、高岭石 (PDF # 72-2300) 和钙霞石 (PDF # 77-1145)。粒度中值 $D_{50} = 0.554 \mu\text{m}$,平均粒度 $0.889 \mu\text{m}$ 。

实验所用试剂盐酸 (36.5%)、硝酸 (66%) 及氟化钠均为分析纯级。

1.2 实验方法

1.2.1 酸浸实验

根据前期单因素实验结论^[11],赤泥中镓盐酸浸出的最佳工艺条件为:酸过量系数 1.2,浸出温度 55 $^{\circ}\text{C}$,浸出时间 4 h,液固比为 $8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,该的条件下,镓的浸出率高达 94.77%。本文以单因素最佳工艺条件为基础,设计 4 因素 3 水平正交实验考察酸添加量、浸出温度、浸出时间及液固比对镓浸出行为的交互影响,搅拌强度设定 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,实验设计方案见表 2。浸出实验在 1 000 mL 的玻璃烧杯中进行,反应装置带有数控搅拌及恒温控制器,温度精度为 $\pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。根据反应液固比 (L/S) 将适量的盐酸缓慢加入盛有去离子水的烧杯中,加热稀释酸至设定温度,将事先精准称量的 50 g 赤泥样品 (干重,精度 0.1 mg) 加入反应器中,控制搅拌速率 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 至反应时间终点,固液分离,残渣用去离子水清洗至中性,分析液相及固相镓含量。

镓浸出效率计算见公式 (1):

$$\eta(\%) = \frac{(M_{e, \text{RM}})_{\text{RE}} \times M_{\text{RE}}}{(M_{e, \text{RM}})_{\text{RM}} \times M_{\text{RM}}} \times 100\% \quad (1)$$

表 1 赤泥的主要化学成分

Table 1 Major chemical compositions of red mud

化学成分	比例 /%
Al_2O_3	20.73
Fe_2O_3	20.74
SiO_2	17.19
CaO	15.85
Na_2O	6.39
TiO_2	5.29
Ga	0.003 3
灼减	9.12
其他	4.69

式中: η 为浸出率,%; $(M_{e, RM})_{RE}$ Ga 在浸出残渣中的质量含量,%; $(M_{e, RM})_{RM}$ 为 Ga 在赤泥样品中的质量含量,%, M_{RE} 和 M_{RM} 是浸出残渣及赤泥样品的干重,g。

1.2.2 残渣除氟实验

采用分析纯级氟化钠和去离子水配制 25 mgL^{-1} 的含氟水 1 000 mL,添加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液调整含氟溶液的 pH 至 4.70 待用。除氟实验在室温下进行,将适量赤泥浸出残渣置于 50 mL 离心管中,添加 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 含氟溶液 40 mL。将离心管置于旋转震荡器上,控制旋转速率及反应时间,至反应结束后快速分离,所得固相置于烘箱中在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 时烘干,液相进行储存分析。除氟率计算见式(2):

$$q = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \times 100\% \tag{2}$$

式中: q 为氟的去除率,%; C_0 为氟的起始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时氟的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3 实验主要仪器

SRJX-4-1 高温式电阻炉, Agilent7900 电感耦合等离子质谱仪, HITACHI F-4500 荧光光谱仪, XRD-7000 X 射线衍射仪, JEM-2000FX II 高分辨率透射电子显微镜及其配备的 Oxford Link ISIS 能谱仪, 可控温电炉(1 500 W), JJ-1AS 数显调速电动搅拌机, SHZ-III 循环水真空泵, PH-3C 精密 PH 计, Thermo-9609 氟离子选择性电极, VXR 小型震荡器。

2 结果与讨论

2.1 浸出实验

铝土矿中的镓主要以类质同象置换铝原子形式存在,部分以吸附的形式存在于黏土矿物微粒和铝铁的氢氧化物表面^[12],而赤泥中的镓一部分为拜耳法未溶出的 Ga_2O_3 ,另一部分为循环母液中过饱和后水解出来的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 。采用盐酸浸出过程中,当镓离子—氯离子—水处于平衡状态时,镓的最终状态为 $\text{HGaCl}_4^{[13]}$,实验结果见表 3,极差分析见表 4,浸出影响因素效应曲线见图 1。

2.1.1 盐酸添加量

从影响因素效应曲线可看出(见图 1),盐酸过量系数(实际添加量/理论添加量)从 1.0 增加到 1.2 时,镓的浸出率迅速上升,平均浸出率从 88.22% 上升到 93.07%。继续增加盐酸添加量至 1.4,浸出效率持续增加,但变化速率趋于缓慢。分析其原因,可能是由于盐酸添加量的增加增大了溶液中的氢离子浓度,强化了酸与镓矿物的作用,促进了镓的离子化,提高了镓的浸出效果^[14];但盐酸添加量过大,增加溶液黏度、制约反应速率。实验数据处理结果表明在该实验条件下,酸添加量是镓浸出效果的主导因素。

2.1.2 浸出温度

由图 1 可知,随着温度的升高,镓的浸出率上升,平均浸出率从 1 水平温度($40 \text{ }^\circ\text{C}$)的 90.04%,增

表 2 浸出正交实验设计

Table 2 Orthogonal experimental design for leaching red mud with hydrochloric acid /%

	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
水平	HCl/ (过量系数)	温度 T/ °C	时间 t/ h	L/S/ (mL · g ⁻¹)
1	1.0	40	2	6
2	1.2	55	4	8
3	1.4	70	6	10

表 3 浸出实验结果

Table 3 Results of leaching tests

序号	A	B	C	D	Ga 浓度/ (mg · L ⁻¹)	Ga 浸出率/ %
1	1	1	1	1	4.75	87.24
2	1	2	2	2	3.64	88.47
3	1	3	3	3	2.82	88.94
4	2	1	2	3	2.86	90.17
5	2	2	3	1	5.18	94.79
6	2	3	1	2	3.89	94.26
7	3	1	3	2	3.74	92.71
8	3	2	1	3	3.01	94.62
9	3	3	2	1	5.29	96.62

表 4 正交实验极差分析

Table 4 Range analysis of orthogonal experiments

指标	A	B	C	D
K_1	264.65	270.12	276.12	278.65
K_2	279.22	277.88	275.26	275.44
K_3	283.95	279.82	276.44	273.73
k_1	88.22	90.04	92.04	92.88
k_2	93.07	92.63	91.75	91.81
k_3	94.65	93.27	92.15	91.24
R	6.43	3.23	0.39	1.64
最佳条件	A_3	B_3	C_3	D_1

加到 3 水平温度 (70 ℃) 的 93.27%, 可见镓浸出率随温度的升高而增加。分析其原因, 可能是由于温度升高, 赤泥颗粒表面离子扩散的速率加快, 溶解度速率增加^[15], 同时液相黏度降低, 有利于降低颗粒表面的包裹程度, 减小扩散阻力, 从而促进表面化学反应速率增加, 提高镓的浸出率。

2.1.3 浸出时间

反应初期溶液中氢离子浓度较高, 金属浸出率快速提高; 继续延长反应时间, 由图 1 可知, 从 1 水平 (3 h) 增加至 3 水平 (5 h), 镓的平均浸出率变化不大, 依次为 92.04%、91.75% 和 92.15%, 变化幅度仅为 0.40%。实验结果表明, 在该实验浸出时间范围内 (3 ~ 5 h), 反应时间的变化对体系中氢离子浓度影响甚微, 镓的浸出率趋于稳定。

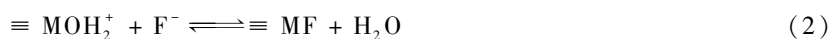
2.1.4 浸出液固比

在一定盐酸用量条件下, 液固比变化, 表现为溶液中盐酸浓度的变化。图 1 中, 液固比在 6 ~ 10 mL · g⁻¹ 范围内, 1 ~ 3 水平浸出平均浸出率为 92.88%、91.81%、91.24%, 对镓的浸出影响不大, 但在浸出矿浆固液分离中, 低于 8 mL · g⁻¹ 液固比时, 矿浆过滤性能极差。分析其原因, 可能是由于赤泥中硅的化合物 MeO · SiO₂ 溶解于酸性介质中形成硅酸 (SiO₃²⁺), 小分子硅酸团聚为大分子聚硅酸而絮凝为胶体, 随着液固比下降, 反应体系中已生成的硅胶浓度增加, 恶化了矿浆的过滤性能^[15]。

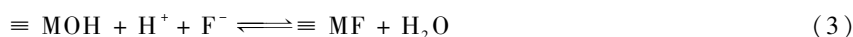
综上所述, 在该实验条件下, 影响镓浸出率因素的主次顺序依次为: 盐酸添加量、浸出温度液固比和浸出时间; 极差分析结果表明最佳浸出条件为 A₃B₃C₃D₁; 结合能耗, 成本及过滤因素考虑, 最适宜浸出条件为 A₂B₃C₁D₂, 即盐酸过量系数 1.2, 浸出温度 70 ℃, 浸出时间 3 h, 液固比 8 mL · g⁻¹。在该条件下进行补充实验, 镓的浸出率为 94.92%, 浸出溶液含 Ga 3.91 mg · L⁻¹。本课题组将进一步采用两段树脂吸附工艺对浸出液进行除铁和富集镓的研究。

2.2 除氟实验

赤泥除氟机理主要是其所含铁、铝氧化物或氢氧化物成分所携带的电中性的 ≡MOH 和正电性的 ≡MOH₂⁺ (M 代表 Fe 和 Al) 官能团对 F⁻ 具有吸附作用^[16]。经过酸化处理后赤泥残渣一方面除去分布于物质通道中的杂质, 增加了赤泥表面有利于吸附氟的官能团 ≡MOH₂⁺ 和 ≡MOH, 二是将 ≡MOH/MO⁻ 转化为 MOH₂⁺, 改善除氟效果^[17], 其过程可用下面的方程式表示^[18-19]:



总反应:



经分析, 补充实验的浸出残渣含 Fe₂O₃ 13.30% 和 Al₂O₃ 7.67%, 采用 SEM-EDS 对浸出残渣进行了观察, 其微观形态见图 2(a)。

据文献[18-21]研究结论, 除氟效率的影响因素主要是除氟试剂添加量, 溶液 pH 值, 接触时间和反应温度, 结合赤泥浸出残渣吸附 F⁻ 的有效成分, 本实验在室温下进行, 调整含氟溶液至 pH = 4.7, 重点考察残渣添加量和反应时间对合成含氟溶液的净化效果。

2.2.1 残渣添加量对除氟率的影响

除氟试剂添加量是影响除氟效果的关键因素, 实验条件为溶液 pH = 4.7, 接触时间 6 h, 固定旋转速率 200 r · min⁻¹。残渣添加量设置为 15、25、35 和 45 g · L⁻¹, 结果见图 3(a)。由图 3(a) 可见, 添加量设置为 15 g · L⁻¹, 除氟率仅为 34.57%, 添加量增加到 25 g · L⁻¹, 氟的去除率上升到 57.78%; 继续增加残渣

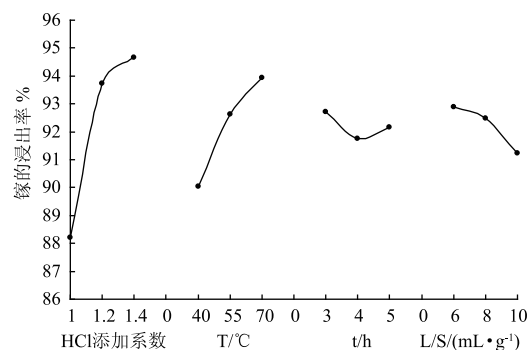


图 1 影响因素效应曲线

Fig. 1 Effect curve of leaching factors

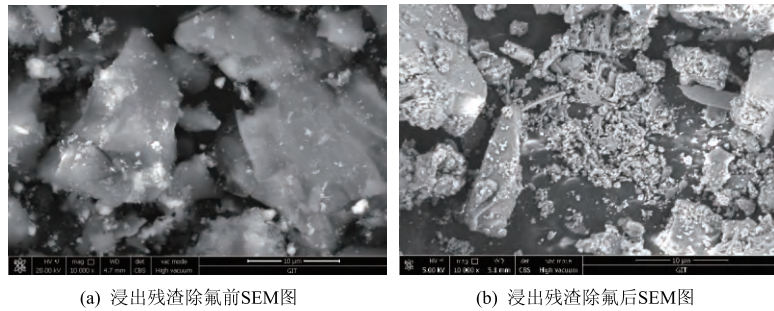


图 2 浸出残渣的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of leaching residue

量至 $45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 除氟效率提高不到 4%。分析其原因,可能是由于随着残渣量的增加,溶液中 F^- 吸附位点数量增加,除氟率随之上升;当添加量超过 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,吸附速率较快,残渣表面的吸附位点被快速占满, F^- 浓度剧烈降低,溶液中的 F^- 只有扩散到残渣内部才能被吸附,导致吸附速率减慢^[22],在设定的接触时间内,表现为除氟效率无明显改善,故实验选择残渣量为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

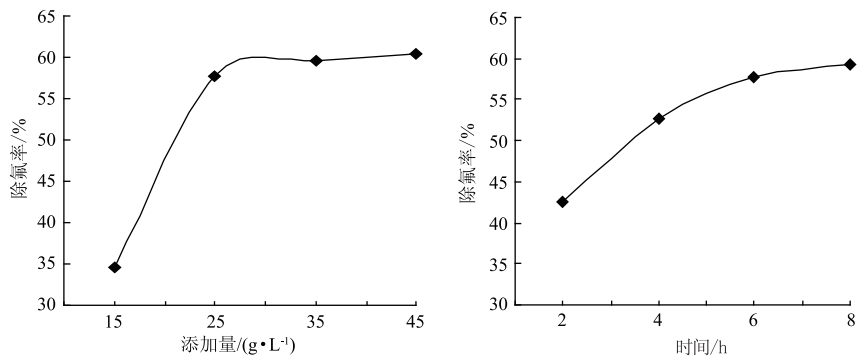


图 3 残渣添加量和接触时间对除氟效率的影响

Fig. 3 Effect of dosage and contact time on fluoride removal from water

2.2.2 反应时间对除氟率的影响

实验条件溶液 $\text{pH} = 4.7$, 残渣添加量 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 固定旋转速率 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。反应时间设置为 2、4、6 和 8 h, 结果见图 3(b)。由图 3(b)可知,随着反应时间增加,除氟效果增加。其中,前 6 h 内,除氟率随时间延长稳定增加,接触时间 2 h 时,除氟率为 42.52%, 6 h 后除氟率上升至 57.78%;继续延长时间至 8 h, 除氟效果改善较小,仅提高约 2%。分析其原因,在于前 6 h 溶液中氟离子浓度较高,吸附速率很快;随着吸附时间的延长, F^- 浓度逐渐降低,吸附速率随之减缓,6 h 后残渣对氟离子的吸附基本达到平衡^[21],故除氟时间选定为 6 h。

据上述实验结果,室温下进行 3 组平行实验,除氟实验条件为:残渣添加量 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.7$, 接触时间 6 h, 旋转速率 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 除氟率依次为 58.76%、57.89% 和 55.97%。除氟后残渣的微观形态见图 2(b), 与除氟前残渣相比,其颗粒表面有微细物质形成,经能谱分析表明,微细物质主要由 Fe、Al 和 F 及少量的 Si、Ti 和 Na 构成。实验结果表明酸法处理赤泥后的残渣仍具有除氟特性,可考虑作为低氟废水处理吸附剂的,实现赤泥最大限度的综合利用。

3 结论

1) 用盐酸浸出贵州某氧化铝厂拜耳赤泥,在本实验条件下,影响镓浸出率因素的主次顺序依次为:盐酸添加量、浸出温度、液固比和浸出时间。最适宜浸出条件:盐酸过量系数 1.2, 浸出温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 浸出时间

3 h, 液固比 $8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在该条件下进行补充实验, 镓的浸出率为 94.92%, 浸出溶液含 Ga $3.91 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2) 采用浸出赤泥残渣处理合成含氟水, 最适宜条件为: 残渣添加量 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 4.7, 接触时间 6 h, 旋转速率 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 室温下进行 3 组平行实验, 平均除氟率为 57.54%, 除氟后残渣经 SEM 观察其颗粒表面有微细物质形成, 经能谱分析表明, 微细物质主要由 Fe、Al 和 F 及少量的 Si、Ti 和 Na 构成。结果表明酸法处理赤泥后的残渣对含氟废水具有一定的除氟性能。

参考文献

- [1] KIDA A, SIROHASE T, KAWAGUCHI M. metals contents including precious metals in waste personal computers[J]. *Material Cycles & Waste Management Research*, 2009, 20(2): 59-69
- [2] OKABE, T. The current status and prospect on precious & rare metals[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2010, 74(3): 102-108
- [3] ABISHEVA Z S, ZAGORODNYAYA A N, BOCHEVEKAYA Y G, et al. Recovery of gallium from industrial products of chemical and metallurgical industries[C]//XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC) Proceedings, New Delhi, India, 2012: 48-60
- [4] FRENZEL M, KETRIS M P, SEIFERT T, et al. On the current and future availability of gallium[J]. *Resources Policy*, 2016, 47: 38-50
- [5] ZHAO Z, YANG Y, XIAO Y, et al. Recovery of gallium from Bayer liquor: A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 125: 115-124
- [6] 路坊海, 肖唐付, 袁艺, 等. 贵州省铝工业现状及未来发展方向[J]. *轻金属*, 2016(4): 1-4
- [7] 叶霖, 潘自平, 程曾涛. 贵州铝土矿中伴生元素综合利用前景[J]. *矿物学报*, 2007, 27(3): 388-392
- [8] 肖金凯, 雷剑泉. 黔中铝土矿及其赤泥中钪的某些特征[J]. *矿物学报*, 1994, 14(4): 388-393
- [9] 肖金凯, 雷剑泉. 贵州铝厂赤泥中钪和稀土[J]. *科学通报*, 1994, 39(13): 1248
- [10] ABDULVALIYEV R A, AKCIL A, GLADYSHEV S V, et al. Gallium and vanadium extraction from red mud of Turkish alumina refinery plant: Hydrogarnet process[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 1-20
- [11] 路坊海, 李安静, 王家伟, 等. 赤泥中镓铝在常压酸法浸出过程中的行为[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2016, (12): 27-31
- [12] 翟秀静, 吕子剑. 镓冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 42
- [13] FANG Z, GESSER H D. Recovery of gallium from coal fly ash[J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 41(2/3): 187-200
- [14] SANCHO J P, AYALA J, GARCÍA M P, et al. Leaching behaviour of a Bayer electrofilter fines in sulphuric acid[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 96(1): 35-41
- [15] 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, 164: 125-135
- [16] RAUL P K, DEVI R R, UMLONG I M, et al. Removal of fluoride from water using iron oxide-hydroxide nanoparticles[J]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2012, 12(5): 3922-3930
- [17] LIANG W, COUPERTHWAITE S J, KAUR G, et al. Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2014, 423: 158-165
- [18] ÇENGELO ĞLU Y, KIR E, ERSÖZ M. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud[J]. *Separation and Purification Technology*, 2002, 28(1): 81-86
- [19] TOR A. Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite[J]. *Desalination*, 2006, 201(1/2/3): 267-276
- [20] TOR A, DANAOGU N, ARSLAN G, et al. Removal of fluoride from water by using granular red mud: batch and column studies[J]. *Journal of hazardous materials*, 2009, 164(1): 271-278
- [21] CHAUDHARY M, BHATTACHARYA P, MAITI A. Synthesis of iron oxyhydroxide nanoparticles and its application for fluoride removal from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(4): 4897-4903
- [22] 杨利锦, 郭华明. 活化赤泥的除氟性能[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(11): 3981-3988
(责任编辑: 靳炜)