

文章编号: 1000-4734(2021)04-0578-15

# 赤泥中的稀土资源: 分布、赋存和提取

李海兰<sup>1,2,3,4</sup>, 张杰<sup>3\*</sup>, 吴林<sup>2,5</sup>, 张玉松<sup>3</sup>, 黄智龙<sup>2\*</sup>

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 3. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 4. 攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000; 5. 贵州省煤田地质局, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 铝土矿中通常含有一定量的稀土元素(REE), 氧化铝生产过程导致矿石中几乎所有的REE都富集到赤泥中, 其中喀斯特型铝土矿所产生赤泥中的REE含量相对更高, 是潜在的REE二次资源, 综合利用赤泥中的REE已成为研究热点之一。已有的研究表明, REE分布于赤泥的各个矿物相, 包括铝土矿保留下来的矿物相或新形成的矿物相。类质同象可能是其中REE的主要赋存形式, 含Fe或Ti的矿物是其载体矿物, 存在少量REE独立矿物, 硅酸盐矿物相或新形成的矿物相也是REE潜在载体矿物。目前, 赤泥中REE回收利用多处于实验室研究阶段, 包括直接酸浸、焙烧浸出和生物浸出等方法。对比结果表明, 直接酸浸和焙烧浸出是有效的赤泥回收REE的方法, 但难点是如何增加浸出的选择性, 及简化工艺流程。此外, 生物浸出的过程更绿色环保, 可能成为未来最具前景的回收REE的方法。在回收过程中, 设计和发展多元素回收工艺, 将Fe、Al、Na、Ti和REE等元素均纳入提取回收流程, 并将有用金属回收后所产生的残渣作为制备建筑装饰、催化支撑材料、吸附剂等的原材料, 将是赤泥综合利用未来发展方向。

**关键词:** 赤泥; 稀土元素; 赋存形式; 浸出; 萃取

**中图分类号:** TD983 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.110

**第一作者:** 李海兰, 女, 1986年生, 博士研究生, 主要从事工艺矿物学及资源高效清洁利用研究. E-mail: pdjxppt@qq.com

## REE resources in red mud: distribution, occurrence and extraction

LI Hai-lan<sup>1,2,3,4</sup>, ZHANG Jie<sup>3\*</sup>, WU Lin<sup>2,5</sup>, ZHANG Yu-song<sup>3</sup>, HUANG Zhi-long<sup>2</sup>

(1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 4. Panzhihua University, Panzhihua 617000, China; 5. Guizhou Provincial Coalfield Geology Bureau, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Bauxite usually contains a certain amount of rare earth elements (REE). The production process of alumina leads to the enrichment of almost all REE in the ore into red mud. The content of REE in red mud produced from karst bauxite is relatively high, and is a potential secondary REE resource. The comprehensive utilization of REE in red mud has become one of the research hotspots. Previous studies have shown that the REE is distributed in various mineral phases of red mud, including retained or newly formed mineral phases in bauxite. Isomorphism may be the main occurrence state of REE. Minerals containing Fe or Ti are the main REE carrier minerals. There is only a small amount of REE independent minerals. Silicate or newly formed mineral phases are also the potential REE carrier minerals. At present, the recovery and utilization of REE from red mud are mostly studied in the laboratory research stage, with methods including direct acid leaching, roasting and leaching, and bioleaching. The comparison results show that the direct acid leaching and the roasting and leaching are effective methods for the REE recovery from red mud, but the

**收稿日期:** 2021-05-13

**基金项目:** 矿床地球化学国家重点实验室领域前沿项目(编号: SKLODG-2018-01); 贵州省科技支撑项目(编号: 黔科合支撑[2019]2859号)

\*通讯作者, E-mail: jzhang@gzu.edu.cn (张杰); huangzhi-long@vip.gyig.ac.cn (黄智龙)

difficulty is how to increase the selectivity of leaching and to simplify the technological process. In addition, the bioleaching is more environmental friendly and may become the most promising method for recovering REE from red mud in the future. In the recovery process, the multi-element recovery process was designed and developed to extract and recover elements such as Fe, Al, Na, Ti and REE. The future development direction for comprehensive utilization of red mud could include that the residual slag produced by the extraction and recovery of useful metals from red mud will be used as raw materials for the preparation of building decoration materials, catalytic support materials, adsorbents and so on.

**Keywords:** Red mud; rare earth elements; occurrence state; leaching; extraction

稀土元素 (Rare earth elements, 简称 REE) 包括 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 和 Sc, 在新材料、电子信息、航空航天、国防军工等高科技领域具有广泛用途, 是欧盟和美国等发达国家列出的影响国家安全和经济发展的战略性关键金属<sup>[1-2]</sup>。REE 属于我国的优势矿产资源, 其探明资源量稳居全球第一, 是我国“卡别人脖子”的战略性关键金属之一<sup>[1]</sup>, 其资源调查和研究已上升到国家战略高度<sup>[2-3]</sup>。赤泥是铝土矿提取氧化铝过程中产生的固体废弃物。我国是氧化铝生产大国, 氧化铝产量和赤泥排放量均居全球首位, 如 2019 年我国氧化铝产量为 7247.42 万吨, 占全球氧化铝产量的 55% 左右, 按生产 1 吨氧化铝产生 1.0~2.0 吨赤泥计算, 赤泥排放量为 7247.42~14494.84 万吨。赤泥具有高碱性 (pH=11.3±1.0) 和大排量特征, 长期堆放不仅占用土地、而且污染环境、甚至崩塌造成自然灾害, 其储存和处置一直是铝工业面临的世界性难题。赤泥主要成分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO, 综合利用是赤泥重要的处置方式之一, 如建材、环保和陶瓷材料制备, 其次是炼钢添加剂、土壤改良、气体净化和有价元素回收等 (图 1)。值得重视的是, 赤泥普遍含有少量的 REE、Ga、Nb、Ta 和 Sc 等关键金属元素, 这些元素的提取是近年来快速发展的赤泥综合利用途径之一, 如日本和大多数欧盟成员国, 几乎没有 REE 矿床, 赤泥中 REE 提取逐渐成为这些国家和地区 REE 重要来源之一。本文主要从分布特征、赋存状态和提取技术 3 个方面综述赤泥中的 REE 资源。

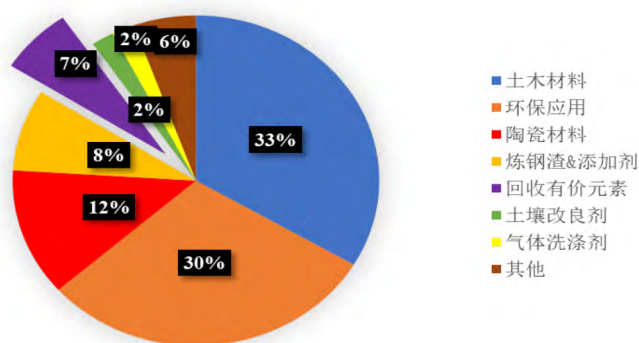


图 1 赤泥的不同用途<sup>[4]</sup> (1964 ~ 2018 年专利及其他研究论文)

Fig. 1. Different applications of red mud (based on patents and other research papers from 1964 to 2018).

## 1 赤泥中 REE 分布特征

全球主要氧化铝生产国中, 中国的产量占一半以上, 澳大利亚和巴西紧随其后, 分别占 17% 和 9%<sup>[5-8]</sup>, 这些国家是全球最大的赤泥来源国。我国赤泥累计储量超过 6 亿吨<sup>[9-10]</sup>。全球每年产生约 1.17 亿吨赤泥<sup>[11]</sup>, 累计储量达 40 亿吨<sup>[12-13]</sup>。赤泥的  $w(\text{REE})$  多在  $500 \times 10^{-6} \sim 1700 \times 10^{-6}$ <sup>[14]</sup>, 按照最低含量 ( $500 \times 10^{-6}$ ) 计算, 我国赤泥中 REE 资源量超过  $3 \times 10^5$  t, 而全球赤泥 REE 总储量可达  $2 \times 10^6$  t。由于铝土矿种类、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 品位、生产方法和技术水平等不同, 赤泥中的成分差异较大 (表 1、表 2), 加之赤泥的高碱性和微细粒度, 赤泥的综合利用仍是一个难题, 我国赤泥综合利用率仅为 4% 左右<sup>[15]</sup>。

综合分析表 1 可知, 各国赤泥的主要成分为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>, 含量之和在 49.47%~76.99% 之间。按均方差评价, 各国赤泥主量元素平均含量差异由大到小可排序为: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、SiO<sub>2</sub>、

TiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、LOI、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、K<sub>2</sub>O。差异最大的是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO,  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  为 16.91%~48.26%,  $w(\text{CaO})$  为 1.43%~23.49%, 均方差均大于 6。差异较大的有  $w(\text{SiO}_2)$  和  $w(\text{TiO}_2)$ , 分别为 5.25%~19.23% 和 3.12%~17.03%, 均方差在 4~6 之间; 其次为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O 和 LOI, 均方差在 2 左右。K<sub>2</sub>O、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 MgO 含量较少, 均方差均小于 1。

表 1 不同国家赤泥的化学组成<sup>[16-18]</sup> ( $w_B/\%$ )

Table 1. Chemical compositions of red mud samples from different countries

国家	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	LOI
澳大利亚	36.93	19.84	19.23	2.04	5.45	5.04	0.07	0.07	-	9.00
巴西	35.45	19.20	17.45	2.23	3.85	7.75	0.36	0.33	-	15.80
加拿大	40.40	18.30	11.50	3.50	5.00	12.00	0.10	0.20	-	11.41
法国	42.00	14.00	6.00	-	11.00	2.00	-	-	-	11.41
德国	47.81	16.25	7.58	3.28	9.16	4.27	0.15	0.21	0.10	8.30
希腊	45.03	17.22	7.15	8.47	7.35	2.65	-	-	-	10.25
印度	36.69	20.01	6.51	1.43	14.55	5.09	-	-	-	11.41
爱尔兰	48.26	16.41	5.80	3.32	5.60	3.22	0.15	1.32	0.34	13.73
牙买加	46.78	16.32	6.35	4.76	5.70	3.56	0.18	1.12	0.40	12.55
罗马尼亚	44.06	18.51	10.94	4.28	3.12	5.07	-	-	-	14.05
西班牙	34.65	20.65	5.25	5.16	17.03	4.15	0.26	0.40	-	11.41
美国	35.29	17.15	11.22	9.64	4.82	5.07	0.47	1.19	-	11.41
中国	16.91	15.01	17.55	23.49	3.92	4.60	1.08	-	0.98	-
均方差	8.36	2.02	4.98	6.05	4.33	2.55	0.31	0.51	0.37	2.10

注: “-”表示含量低于检出限。

表 2 不同产地赤泥中 REE 含量 ( $w_B/10^{-6}$ )

Table 2. Rare earth elements contents in red mud samples from different regions

矿石产地	希腊	加纳	印度	土耳其	广西	山西	河南	贵州	山西
矿石类型	混合型	红土型	红土型	喀斯特型	喀斯特型	喀斯特型	喀斯特型	喀斯特型	喀斯特型
生产厂家	希腊铝厂	(G)	(G)	(D)	(D)	(D)	(D)	(D)	(D)
生产方法	拜耳法	拜耳法	-	-	拜耳法	拜耳法	拜耳法	拜耳法	烧结法
参考文献	[19]	[20]	[21]	[22]	[23]	[24]	[25]	[26]	[24]
La	114	19.1	70	19.2~356.2	-	309.3	61.25	416	308.3
Ce	368	34	110	76.1~728.5	700	626.8	77.38	842	604.6
Pr	28	-	-	4.7~102.7	-	-	17.25	95	56.8
Nd	98.6	13	5	16.2~346.7	100	203.6	-	341	216.6
Sm	21.3	2.0	-	3.3~67.9	-	29.9	-	64	40.6
Eu	5	0.8	-	0.7~13.8	-	4.55	-	110	5.74
Gd	22	-	-	0.5~8.2	-	-	-	56	-
Tb	3.5	-	-	2.9~52.0	-	3.3	-	184	4.4
Dy	16.7	-	-	3.3~42.9	-	17.8	2420	48	21.5
Ho	3.9	-	-	0.7~8.2	-	3.93	-	25	4.82
Er	13.5	-	-	2.0~21.9	-	4.55	-	28	13.8
Tm	1.9	-	-	0.3~3.3	-	1.44	-	14	1.74
Yb	14	2.5	-	2.2~21.9	-	8.7	-	28	10.3
Lu	2.4	0.4	-	0.3~3.3	-	1.35	6.5	14	1.54
Y	75.7	-	10	2.2~21.9	300	80.5	495	266	99.6
Sc	121	-	50	-	100	64.3	5420	158	69.3
∑La-Lu	712.8	71.8	185	1068.9~1957.5	800	1215.22	2582.38	2265	1286.34

注: “-”表示含量低于检出限, 表中∑La-Lu 求和仅限表中列出的数据; G-三水铝石, D-一水硬铝石。

值得注意的是，赤泥中除主要化学成分  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  等有价金属和非金属成分外，还含有一定量 REE、Ga、V、Cr、Zr、Nb、Ta 和 Th 等元素，累计储量十分可观<sup>[27]</sup>。与初始矿石相比，REE 在赤泥中的含量多在  $500 \times 10^{-6}$  以上（表 2），其富集系数约为  $2^{[28-29]}$ ，具有较高的综合利用价值。由表 2 可知，赤泥中  $\Sigma \text{La-Lu}$ 、 $w(\text{Y})$  和  $w(\text{Sc})$  分别为  $71.8 \times 10^{-6} \sim 2582.38 \times 10^{-6}$ 、 $2.2 \times 10^{-6} \sim 495 \times 10^{-6}$  和  $50 \times 10^{-6} \sim 5420 \times 10^{-6}$ ，且  $w(\text{La})$  ( $19.1 \times 10^{-6} \sim 416 \times 10^{-6}$ ) 和  $w(\text{Ce})$  ( $34 \times 10^{-6} \sim 842 \times 10^{-6}$ ) 相对较高，以轻稀土元素（LREE）为主，有时  $w(\text{Nd})$  ( $5 \times 10^{-6} \sim 346.7 \times 10^{-6}$ ) 也会相对较高。此外，红土型和喀斯特型铝土矿产生赤泥  $\Sigma \text{La-Lu}$  分别为  $71.8 \times 10^{-6} \sim 185 \times 10^{-6}$ 、 $800 \times 10^{-6} \sim 2582.38 \times 10^{-6}$ ， $w(\text{Y})$  分别为  $10 \times 10^{-6}$ 、 $2.2 \times 10^{-6} \sim 495 \times 10^{-6}$ ， $w(\text{Sc})$  分别为  $50 \times 10^{-6}$ 、 $64.3 \times 10^{-6} \sim 5420 \times 10^{-6}$ （表 2），这表明喀斯特型铝土矿产生赤泥 REE 含量高于红土型铝土矿产生赤泥 REE 含量。

无论是一水硬铝石型还是三水铝石型为原料，95% 以上的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  都是用拜耳法提取出来的<sup>[30]</sup>，烧结法在我国有少量铝厂采用。这两种方法产生的赤泥成分既相似又有一定差异，表 3 为不同处理工艺赤泥的化学组成<sup>[15, 31-32]</sup>。按生产工艺不同，拜耳法、烧结法产生赤泥（以中国喀斯特型铝土产生赤泥为例）的  $\Sigma \text{La-Lu}$  分别为  $800 \times 10^{-6} \sim 2582.38 \times 10^{-6}$ 、 $1286.34 \times 10^{-6} \sim 2265 \times 10^{-6}$ ， $w(\text{Y})$  分别为  $80.5 \times 10^{-6} \sim 495 \times 10^{-6}$ 、 $99.6 \times 10^{-6} \sim 266 \times 10^{-6}$ ， $w(\text{Sc})$  分别为  $64.3 \times 10^{-6} \sim 5420 \times 10^{-6}$ 、 $69.3 \times 10^{-6} \sim 158 \times 10^{-6}$ （表 2）。不同生产工艺产生赤泥 REE 含量差异不显著，推测生产工艺不是导致赤泥 REE 含量差异的主因，赤泥中 REE 含量更多的取决于铝土矿种类。赤泥中微量元素组成与生产方法关系表明（表 1~3），我国赤泥中 REE 含量较高，但  $\text{CaO}$  含量明显远高于世界其他国家。

表 3 不同处理工艺赤泥的化学组成 ( $w_B/\%$ )

Table 3. Chemical compositions of red mud samples treated through different treatment processes

生产工艺	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	LOI	文献
拜耳法	15.99	20.04	14.32	20.03	9.15	5.45	1.96	0.87	12.33	[15]
烧结法	11.40	10.66	21.06	40.62	1.49	-	0.45	0.93	6.86	[32]

## 2 赤泥中 REE 赋存状态

赤泥主量元素种类基本一致，但各元素的含量存在差异，矿物组成也不尽相同。赤泥主要由两类矿物组成，一是矿石中未被溶解或未被完全溶解而残留下来的副矿物；另一类是炼铝过程中，铝土矿中的 Si、Fe、Ti 等元素与加入的 Ca、Na 等反应或发生相变形成的新生矿物<sup>[33-35]</sup>（表 4）。

由表 4 可知，赤泥的矿物组成以含硅酸盐矿物和含 Fe 矿物为主，如钙铝硅酸盐矿物、方钠石、钙霞石、赤铁矿和针铁矿等，矿物种类和含量不尽相同。一些研究推测赤泥中含有的少量 REE<sup>[27]</sup> 主要赋存于针铁矿和赤铁矿、金红石和锐钛矿、钙化水石榴石、方钠石、钙霞石、一水硬铝石、三水铝石和方解石等物相中<sup>[36-38]</sup>。REE 在拜耳法固相中基本不受影响，约 98% 的质量被转移到赤泥中<sup>[29]</sup>。大部分研究认为，REE 主要呈分散状态不均匀地分布于赤泥各相，以类质同象形式存在<sup>[39]</sup>。但到目前为止，赤泥中 REE 的赋存模式和赋存状态依然存在较大争议<sup>[40]</sup>：

1) 赤泥中的 REE 不是离子吸附型，也不存在于新形成的铝硅酸盐矿物相中，主要以类质同象形式分散于金红石、钙钛矿等矿物中，其中钙钛矿中 REE 含量较高<sup>[39, 41-44]</sup>。如，王克勤等<sup>[45]</sup>浸出实验表明拜耳法赤泥中的 REE 绝大部分呈分散态分布于赤泥的各个矿物相中，呈离子吸附型赋存的 REE 含量仅为 5.26%<sup>[45]</sup>。Vind 等<sup>[20]</sup>采用 STEM-EDS 分析加拿大赤泥，发现亚微米级含 REE 颗粒，并认为 Ce 和 Ti 存在相关性。最富的 REE 相是轻稀土钛酸铁，为  $(\text{REE}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$  和  $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$  相之间形成固溶体，存在少量重稀土碳酸盐和磷酸盐矿物以及锰伴生的 LREE 相；重稀土（HREE）主要以磷酸钪形式存在，少量重矿物含有一些零星的氟碳铈矿和独居石颗粒，但它们被认为是可忽略的 REE 载体。

表 4 赤泥样品中常见矿物<sup>[16, 33-35]</sup>

Table 4. Common minerals in red mud samples

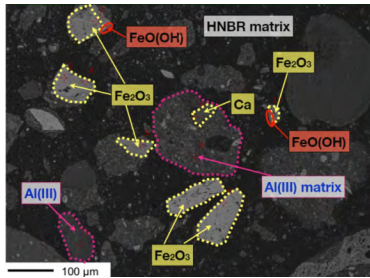
残留矿物			新生矿物		
矿物相	化学式	w <sub>B</sub> /%	矿物相	化学式	w <sub>B</sub> /%
赤铁矿	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10~30	钙铝硅酸盐	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ](OH) <sub>8</sub>	2~20
针铁矿	FeO(OH)	10~30	钙钛矿	CaTiO <sub>3</sub>	0~12
石英及非晶体	SiO <sub>2</sub>	3~20	方钠石	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> ] <sub>24</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4~40
勃姆石	AlOOH	0~20	碳酸钙	CaCO <sub>3</sub>	2~20
金红石或锐钛矿	TiO <sub>2</sub>	2~15	钙霞石	Ca <sub>2</sub> Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0~50
三水铝矿	Al(OH) <sub>3</sub>	0~5	硅酸铝	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	微量
一水硬铝石	AlOOH	0~5	钛酸钠	Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	微量
高岭石	Al <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>8</sub>	0~5			
褐铁矿	FeO(OH)·nH <sub>2</sub> O	微量			
钛铁矿	FeTiO <sub>3</sub>	微量			

2) REE 赋存与含 Fe 矿物有关。Bolanz 等<sup>[46]</sup>认同赤泥中 REE 的主要赋存形式是矿物相而不是离散的 REE 相, 并从 Ce 与赤泥主要成分 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的相关性推断赤泥中含量最丰富的赤铁矿可能是 Ce 的主要载体相, 而其他潜在含 Ce 载体具有次要相关性。该研究合成赤铁矿 Ce 含量达 1.70%±0.01%, 采用扩展 X 射线吸收精细结构光谱研究认为 CeO<sub>6</sub><sup>8-</sup> 以一种新的原子排列方式并入赤铁矿结构中, 基本上不同于赤铁矿中 Fe<sup>3+</sup> 附近的近距离排列。从各种无机酸的浸出实验了解赤泥中 REE 的形态<sup>[19, 47]</sup>, 发现用稀释的无机酸可以有效地从赤泥中浸出 HREE, 而不需要显著调动 Fe。然而, 在相同条件下 LREE 尤其是 Ce 回收率较低, 盐酸浸出时, Ce 和 Fe 几乎呈线性解离。这些结果表明, Ce 与赤泥中主要的氧化铁 ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 有一定的缔合作用。

3) 赤泥中分散的 REE 与样品的富铝区和富硅酸盐区有关。Abhilash 等<sup>[21]</sup>分析印度赤泥认为样品中含有以 La 和 Ce 为主要成分的褐帘石和非皂石, 与 Al-Si 基体有着密切的联系。Davris 等<sup>[48]</sup>分析希腊铝厂赤泥认为大部分 REE 与 Ca、Al 相结合, 推测次生矿物 (如钙矾石和水石榴石) 是 REE 潜在赋存矿物。王克勤等<sup>[45]</sup>利用 X 射线能谱分析山西拜耳法赤泥 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量分别为 237×10<sup>-6</sup>、396×10<sup>-6</sup>、27×10<sup>-6</sup>、20×10<sup>-6</sup>、15×10<sup>-6</sup>、8×10<sup>-6</sup>、7×10<sup>-6</sup> 和 98×10<sup>-6</sup>) 中各矿物中的 REE 含量发现, 除钙钛矿、羟基钛酸钙 REE 含量较高外, 钛水化石榴石、钙水化石榴石 REE 含量也相对较高。

此外, 赤泥中 Sc 具有重要的回收价值, 与其他 REE 类似, 在氧化铝生产过程中基本都被保留在赤泥中, 但其流向和赋存形式不尽相同, 且存在较大的争议。肖金凯<sup>[33, 49]</sup>通过淋滤实验、酸处理、人工合成方钠石及电子探针等分析手段, 证实赤泥中的 Sc 不是离子吸附, 也不存在于工业生产相中所形成的铝硅酸盐相中, 而是以类质同象形式分散于赤泥副矿物中。大部分 Sc 可能与 Fe、Ti 相结合, 少部分 Sc 与 Ca、Al 相结合<sup>[48]</sup>。赤铁矿或针铁矿中存在类质同象 Sc<sup>3+</sup>→Fe<sup>3+</sup>, 故 Sc 在赤铁矿、针铁矿的矿物相中明显富集<sup>[50]</sup>。Vind 等<sup>[51]</sup>认为赤泥中 Sc 主要赋存于赤铁矿中, 但针铁矿含 Sc 浓度约为赤铁矿 (330 mg/kg) 的 2 倍, 并认为 Sc<sup>3+</sup> 可能替代 Fe<sup>3+</sup> 存在于含铁矿物中。Rivera (2019) 电子探针显微分析 (EPMA) 证实 Sc 与含 Fe、Al 矿物化学结合 (图 2)<sup>[52]</sup>, 其中赤泥中 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在赤铁矿、针铁矿中含量较高, 分别为 (157×10<sup>-6</sup>±40×10<sup>-6</sup>)、(160×10<sup>-6</sup>±46×10<sup>-6</sup>)。Zhang 等<sup>[53]</sup>通过对拜耳赤泥的深度 EPMA 表征也发现 Sc 的分布与 Fe 的分布密切相关, 主要以类质同象赋存于赤铁矿、针铁矿等铁矿物中, 但 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在铁矿物中分布不均匀, Sc 含量在 330×10<sup>-6</sup>~2040×10<sup>-6</sup> 之间。Borra 等<sup>[19]</sup>使用酸 (硝酸、盐酸、硫酸、柠檬酸、醋酸、甲基磺酸) 浸出赤泥, 发现 Fe 和 Sc 之间的相关性最好。在不引入过多 Fe 的情况下, 赤泥样品中约有 50% 的 Sc 可以回收。但试图回收超过 50% 的 Sc 将不可避免地导致 Fe 的主要部分溶解。如果不溶解所有的 Fe, 就不可能回收赤泥中 100% 的 Sc。该研究表明至少有

一部分 Sc 与氧化铁密切相关。赤泥浸出实验和电子探针分析还表明, Sc 与锐钛矿、金红石、钛铁矿、锆石和独居石有同构取代<sup>[53-54]</sup>, 且  $Sc^{3+}$  的异价类质同象  $4Sc^{3+} \rightarrow 3Ti^{4+}$  对锐钛矿结构起着关键作用<sup>[50]</sup>。少部分学者认为部分 Sc 存在于富含硅的矿物中<sup>[55]</sup>。如肖军辉等<sup>[56]</sup>研究云南含 Sc 赤泥 (原矿含 TFe 25.68%、 $Sc_2O_3$   $70.66 \times 10^{-6}$ ), 认为 Sc 主要以类质同象形式分散于各个矿物相, 其中云母中的 Sc 含量最高, 其次为石英、独居石和辉石, 其他矿物如金红石、长石、方解石等含量最低。



矿物相	wB/%						w( $Sc_2O_3$ )/ $10^{-6}$
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	ZrO <sub>2</sub>	
富 Al(III) 基体	10±6	83±0.1	1±0.1	0.2±0.1	0.1±0.0	0.0±0.0	5±7
FeO(OH)	82±1	2±0.1	3±0.2	0.5±0.0	0.5±0.0	0.1±0.0	160±46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94±4	1±0.6	3±1	0.3±0.2	1±1	0.0±0.0	157±40

图 2 CO<sub>2</sub> 中和后赤泥的 BSE 图像和 EPMA 分析结果<sup>[52]</sup>

Fig. 2. BSE image and EPMA analysis of the red mud neutralized by CO<sub>2</sub>.

综上所述, REE 地球化学研究证实 REE 可以类质同象形式存在于含 Fe 矿物和含 Ti 矿物中, 但由于 REE 离子半径较大 (0.092~0.110 nm), 不易进入一般矿物的晶格中, 除非矿物中亦有大半径的阳离子, REE<sup>3+</sup> 通常可置换一些矿物中 Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Th<sup>4+</sup>、U<sup>4+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 等离子, 其中 Na<sup>+</sup> (0.102 nm) 和 Ca<sup>2+</sup> (0.100 nm) 与 REE<sup>3+</sup> 离子半径相近, 容易发生置换, 如  $Ce^{3+} + Na^+ \rightarrow 2Ca^{2+}$  (钙钛矿) 和  $Y^{3+} + Al^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Si^{4+}$  (锰铝榴石) 等<sup>[57]</sup>。可见, REE 在赤泥中主要以类质同象形式存在于含 Fe 矿物和含 Ti 矿物中, 存在 REE 独立矿物如独居石、磷钇矿, 少量 REE 赋存于钛水化石榴石、钙水化石榴石等含硅酸盐矿物中。

### 3 赤泥中 REE 回收

如前所述, 赤泥中 REE 多以类质同象形式存在, 且随着技术的进步, 赤泥中提取 REE 逐渐成为具有开发意义和经济价值的研究方向。目前, 从赤泥中回收 REE 的主要方法包括湿法冶金法 (直接酸浸)、火法冶金法 (焙烧浸出) 和生物冶金法 (生物浸出) <sup>[58]</sup>。

#### 3.1 直接酸浸

常用的酸为无机酸, 如盐酸、硝酸、硫酸和磷酸等。先用酸处理赤泥, 将 REE 由固相转化为液相, 再采用不同方法, 如低溶性化合物的形式沉淀、离子交换和有机溶剂萃取等方法<sup>[59]</sup> 从溶液中提取 REE。该方法主要优点为适应性强, 能有效回收 REE, 避免了焙烧预处理的高能耗, 简化了工艺流程, 节约了能源; 主要缺点为浸出液中 REE 含量相对较低, 部分浸出液稳定性较差, 含有大量杂质 (如 Al、Fe、Na、Si、Ca、Mg 等), 需消耗大量的酸中和, 废水处理量大, 设备腐蚀严重, 浸出操作环境较差。

该过程中, Si 的共同溶解影响后续作业, 浸出液中 Si 的浓度过高会导致硅胶的形成, 硅胶溶液无法被过滤, 对浸出效率有很大影响, 且这些聚集体部分吸附在赤泥表面, 可能对酸性溶液起抵抗作用<sup>[60]</sup>。Deng 等<sup>[61]</sup> 采用盐酸、硝酸和磷酸对比浸出除 Fe 赤泥回收 REE, 发现只有 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 能够实现 REE 对除 Fe 赤泥中 SiO<sub>2</sub> 的分离 (图 3), 通过选择性除去 SiO<sub>2</sub> 并同时在浸出残留物中保留 REE。其中, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 浸出理想条件为酸浓度 1.2 mol/L, 固液比为 1 g : 11 mL, 浸出温度 40 °C, 浸出除 Fe 赤泥过程中有 82.3% 的 SiO<sub>2</sub> 脱出, 浸出渣中的 REE (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的回收率大于 98%。

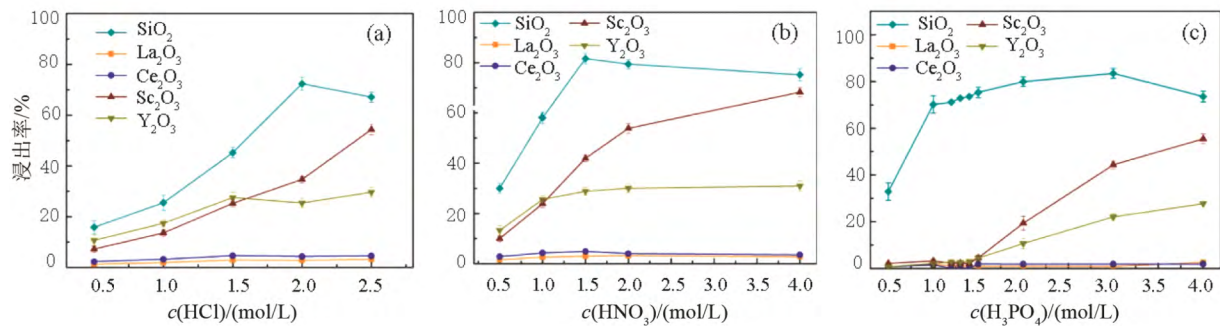


图 3 HCl、HNO<sub>3</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 浓度对去 Fe 赤泥中 SiO<sub>2</sub> 和 REE 浸出率的影响<sup>[61]</sup>

Fig. 3. Effects of HCl, HNO<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrations on the leaching rates of SiO<sub>2</sub> and REE from the deionized red mud.

进一步分析还发现, 由于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在耐酸钙钛矿中属于类质同象形式赋存, 因而留在浸出渣中, 仅有部分 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进入钙钛矿中, 其余的被铝硅酸盐矿物所捕获, 且磷酸浸出过程中 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的富集可能与 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液较低的酸度有关<sup>[61]</sup>。图 3 表明磷酸对赤泥中 REE 和 SiO<sub>2</sub> 的选择性浸出较盐酸和硫酸更好, 而对其他元素的选择性浸出还未见报道。滕春英等<sup>[62]</sup>采用盐酸 2 段分级浸出工艺回收赤泥中的有价金属元素时发现在盐酸用量为理论用量的 40%、90 °C、固液比为 1 g : 7 mL、反应时间 1 h 的条件下, Ca、Na、Al 的浸出率分别为 96.20%、82.47% 和 42.87%, 其他元素几乎不浸出; 而当盐酸用量为理论量的 130%、90 °C 的条件下浸出 1 段酸浸渣, Fe、Sc 的浸出率分别为 99.65% 和 88.76%, REE 的浸出率达到 70% 左右, 取得了良好的回收效果。

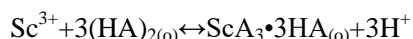
盐酸是赤泥浸出最常用的酸, 如 Abhilash 等<sup>[63]</sup>用盐酸浸出印度赤泥回收 La 和 Ce, 1 mol/L HCl, 固液比 1 g : 100 mL, 搅拌速度 200 r/min, 95 °C 下反应 1 h, 最大浸出率达 88.5%。该研究还发现温度对不同 REE 的浸出率影响不同, 例如, Ce (99.9%) 的最大回收率在 55 °C 达到, 而该温度条件下 La 的回收率只有 78.5%。这一发现为按照温度梯度分段浸出并回收 REE 提供了研究方向<sup>[63]</sup>。Baral 等<sup>[64]</sup>用酸浓度 2 mol/L, 固液比 1 g : 20 mL 的 HCl 浸出赤泥, 得到最大 Ce 回收率 70.32%。朱晓波等<sup>[65]</sup>采用盐酸浸出提取赤泥中的 Y, 盐酸体积浓度为 30%, 浸出温度为 80 °C, 固液比为 1 g : 7 mL, 反应时间为 60 min 的条件下, Y 的浸出率为 82.57%; 且赤泥酸浸过程中的钙霞石和方解石全部溶解, 赤铁矿和钙钛矿部分溶解, 酸浸渣的粒度变小, 颗粒粘结现象消失。Ding 等<sup>[66]</sup>在搅拌速度 200 r/min, 盐酸溶液浓度 20%、80 °C, 固液比 1 g : 10 mL, 试样粒径 74 μm 的条件下浸出赤泥, Sc 浸出率达 83.94%。硝酸具有强氧化性, 较难工业化应用, 但其对赤泥中 HREE 的浸出效果很好。Ochsenkiihn<sup>[47]</sup>用稀硝酸从赤泥中提取 REE, Y 的回收率约为 90%, HREE (Dy、Er、Yb) 的回收率约为 70%, MREE (Nd、Sm、Eu、Gd) 的回收率约为 50%, LREE (La、Ce、Pr) 的回收率约为 30%。

Zhang 等<sup>[67]</sup>提出酸浸-配位-溶剂萃取法从赤泥中选择性回收 Fe 和 REE, 其流程如图 4 所示。盐酸浸出最佳条件: HCl 用量 130%、固液比 1 g : 4 mL、浸出温度 75 °C、浸出时间 3 h, Fe、Sc、La、Ce、Nd 和 Y 的浸出率达 95.9%、93.3%、82.3%、96.9%、98.3% 和 95.6%。Fe(III) 以 FeCl<sub>3</sub> 的形式存在于浸出液中, 季铵氯化物 336 对 Fe 有较强提取能力, 其在盐酸溶液中显示了优良的 Fe 萃取性能, 萃取率可达 96% 以上, 水相中 Fe 的浓度低于 0.6 g/L, 不影响后续 REE 的分离提纯。此外, P204 可以有效地提取 Sc, 而 Al 和其他大多数 REE 留在水相。

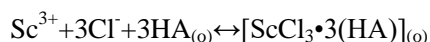
据图 4, 直接浸出赤泥, 浸出液再萃取分离回收有价元素。季铵氯化物 336 和 P204 能成功分离 Fe、Sc 和其他 REE 是利用了元素与其结合能力的差异。以 P204 (二(2-乙基己基)磷酸, 结构简式为 HA) 为例, 其具有较强的选择性, 在表面活性剂 LMS-2、盐酸为中间相下, 可有效萃取回收 REE,

比沉淀法成本低 2/3，且不添加缓冲液；在表面活性剂 Span80、盐酸为中间相下，可有效的从浸出液中萃取  $Sc^{3+}$ [68]。机理研究表明，在盐酸体系中 Sc 在低酸度范围内为阳离子交换，在高酸度范围内为溶剂化反应[38]：

低酸度条件下萃取反应式为：



高酸度条件下萃取反应式为：



此外，研究表明，离子交换法利用离子间离子交换能力的差异实现 REE 和杂质元素的分离，Ochsenkühn-Petropoulou 等[69]对赤泥进行酸浸，从浸出的主量元素（如 Fe）中进行离子交换分离 REE，然后对洗脱液进行液-液萃取，进一步提纯富集 REE，流程见图 5。

图 5 为一次浸出多段分离工艺，采用酸浸、沉淀、过滤、离子交换、部分中和、液-液萃取工艺有效地将 REE 和杂质元素分离，该工艺已通过中试工厂验证优化。第 I 阶段（酸浸、沉淀、过滤阶段）采用稀硝酸在常温下浸出 REE（REE 浸出率在 50%~75% 之间）。第 II 阶段（离子交换阶段）通过离子交换法从渗滤液中少量杂质中分离出 REE，而 Sc 则通过第 III 阶段（部分中和）后采用液-液萃取法（第 IV 阶段）从其它 REE 中分离出来。也可采用多级浸出分离元素，Basturkcü[70]为了除去不需要的碱性离子，提出多级硫酸浸出，在 pH 值为 3 的条件下进行第一段浸出，然后将浸出渣送入第 2 段浸出，La 和 Y 的浸出率分别为 90.1% 和 91.6%。

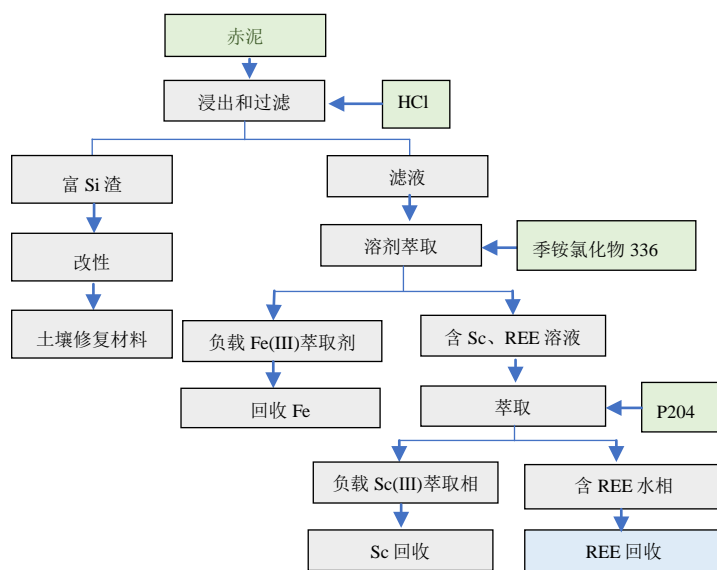


图 4 酸浸-配位-溶剂萃取法从赤泥中选择性回收 Fe 和 REE[67]

Fig. 4. Selective recovery of Fe and REE from red mud by using the acid leaching-coordination-solvent extraction method.

图 5 为一次浸出多

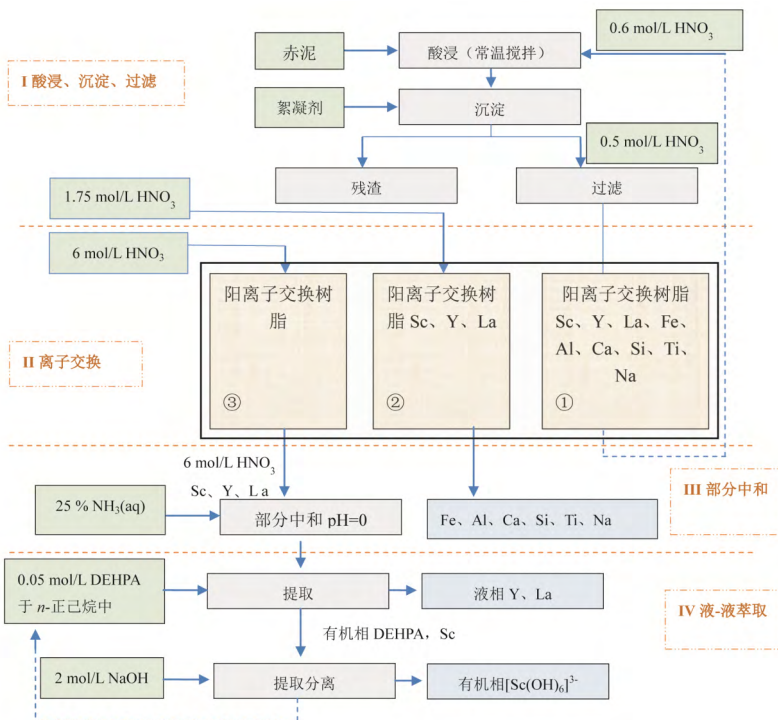


图 5 赤泥中 REE 分离示意图[69]

Fig. 5. Schematic diagram for the REE separation from the red mud.



Reid 等<sup>[71]</sup>采用微波预处理-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浸出新工艺提取 REE, 微波预处理在颗粒中产生裂纹和孔隙, 使浸出液进一步扩散到颗粒中, 使更多的 REE 进入溶液中, Sc 和 Nd 的浸出率分别为 64.2% 和 78.7%, 比使用 HNO<sub>3</sub> 时所获得的最大值更高。Abhilash 等<sup>[21]</sup>研究发现在室温 (35 °C), 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 固液比 1 g : 10 mL, 搅拌速度 200 r/min, 浸出时间 1 h 条件下浸出赤泥, La、Ce 浸出率分别为 99.9% 和 44.0%; 而 75 °C 时, La、Ce 的浸出率分别为 37.0% 和 99.9%。该研究为赤泥浸出 REE 过程中, 温度控制 REE 的选择性提供思路。Alkan 等<sup>[72]</sup>研究发现硫酸浸出赤泥过程中, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入可抑制硅胶形成, 其最佳浸出条件为 2.5 mol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 2.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合物, 90 °C 下浸出 30 min, 固液比 1 g : 10 L, 对 Sc 和 Ti 的浸出效率最高, 分别 68% 和 91%。CaF<sub>2</sub> 酸浸工艺, 减少酸耗, 增强 REE 浸出率。Zhu 等<sup>[73]</sup>采用 CaF<sub>2</sub> 酸浸和 P507 溶剂萃取法从赤泥中提取 Sc, 在合适的条件下, 加入 5% 的 CaF<sub>2</sub> 可使 Sc 的浸出率从 74% 提高到 92%, 酸的用量也有所降低。通过 XRD 图谱分析, 赤泥中的矿物容易被分解并浸出到溶液中, 赤泥颗粒变小, 呈多孔状。在 pH 值为 0.1 的条件下, 10% P507 可选择性地从酸浸液中提取 Sc, 提取率大于 98%, Al 和 Fe 提取率小于 10%。经 NaOH、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶解、草酸沉淀、750 °C 焙烧和反萃取工艺处理, 可得到纯度为 99% 的 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

可见, 直接酸浸的浸出液中含有 Fe、Ca、Na、Al、Ti 和 Si 等离子, 可能对后续溶剂萃取、离子交换等工序造成不利影响, 调整直接酸浸工艺条件使 REE 尽可能进入溶液, 而 Fe 等常规元素尽可能留在渣中, 增加浸出的选择性<sup>[74]</sup>。分段浸出工艺和一次浸出多段分离工艺是常用有效工艺, 溶剂萃取法和离子交换法可进一步分离提纯 REE。

## 3.2 焙烧浸出

### 3.2.1 高温焙烧/冶炼-浸出

由于直接酸浸浸出液杂质元素较多, 可考虑在浸出前去除杂质, 高温焙烧/冶炼-浸出法可将干扰元素 (如 Al、Fe) 提前回收去除, 简化后续 REE 分离提纯流程。在一定条件下, 高温将原料中的弱磁性矿物 (赤铁矿、褐铁矿、菱铁矿和黄铁矿) 转变成强磁性矿物 (磁铁矿和假象赤铁矿), 该过程被称为磁化焙烧<sup>[75-76]</sup>。赤泥中 Fe 主要以赤铁矿及针铁矿的形式存在, 常用还原焙烧工艺将赤铁矿还原为磁铁矿。焙烧-磁选-浸出<sup>[77-78]</sup>和还原烧结-溶出-磁选<sup>[79]</sup>是常见赤泥除铁工艺, 可有效回收赤泥中的 Fe 和 REE 等。

在浸出前回收 Fe 可提高该工艺的经济性。然而, 赤泥中高含量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增加了熔剂和酸的消耗。因此, 为了降低熔剂和酸的消耗, 需要在熔炼前用碱焙烧除去 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。碱法焙烧-冶炼-浸出工艺可从赤泥中回收 Al、Fe、Ti 和 REE<sup>[40]</sup>。Borra 等<sup>[80]</sup>在赤泥中加碳酸钠于 950 °C 焙烧 4 h, 然后在 80 °C 下水浸 60 min, 可除去约 75% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。浸出渣再在 1500 °C 下加碳熔炼, 而不添加任何助熔剂, 获得明确的渣金属分离, 可回收 98% 以上的 Fe。该渣 90 °C 酸浸可浸出约 80% 的 Sc, 而其他 REE 和 Ti 的回收率很低, 特别是 LREE (<5%)。由于高温熔融冷却过程中形成的钙钛矿 (CaTiO<sub>3</sub>) 相能够将 REE 转化为难以浸出的钛酸盐固溶体 (Ca<sub>x</sub>Ln<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub>), 通过冷却方式探索发现对渣施加快速冷却 (或快速凝固) 可有效避免它们的形成<sup>[80]</sup>。Rodolfo 等<sup>[60]</sup>不仅验证了不同冷却方式对赤泥中 Fe、REE 回收的影响, 还探索了高压酸浸 (HPAL) 回收 REE。在 1500 °C 下, 用焦炭、CaO 和 SiO<sub>2</sub> 混合物从希腊赤泥中分离 Fe, 除 Fe 矿渣再高压酸浸回收 REE, 其流程如图 6 所示。

还原熔炼将 Fe 从 REE 中分离出来, 随后采用物理分选的方法将 Fe 分离, 再用无机酸从剩余渣相中浸出 REE。由图 6, 不同酸的高压浸出结果表明, HCl 浸出时, Sc、Y、La 和 Nd 的浸出率均大于 90%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浸出时, Sc 浸出率达 95%, Y、La 和 Nd 浸出率却要低得多 (<20%), 推测是由于双硫酸盐 (NaLn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) 的形成, 或硅/铝氧化物表面的吸附。分析 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 高压酸浸机理<sup>[60]</sup>发现, 由

于硫酸在 HPAL 过程中生成的  $\text{CaSO}_4$  会阻碍  $\text{TiO}_2$  溶解，同时也阻碍其他 REE 的溶解，而对 Sc 的提取影响较小，可选择性浸出回收 Sc。La 和 Nd 的提取可能受限于它们与钙钛矿相的化学缔合或它们在硅/氧化铝矿物表面上的吸附，硫酸盐的形成导致 Sc 对其他 REE 的选择性增加。高压酸浸另一优点是避免硅胶的形成，同时避免其他主要金属（如 Ti）在高温下水解而耗尽<sup>[81]</sup>。

马荣锴等<sup>[82]</sup>以亚熔盐法回收 Na、Al 之后的广西平果赤泥为原料，添加碳粉和氧化钙，对其进行还原焙烧磁选提 Fe，最佳还原条件为：温度  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、还原时间 0.5 h、氧化钙添加比例 26%，可获得 Fe 精矿品位为 62.79%，回收率为 97.99%，流入精矿损失的 Sc 为 13.08%，可有效回收 Fe，同时减少了后续 Sc、Fe 分离问题。进一步对该除 Fe 赤泥进行盐酸浸出实验，在浸出时间 4 h、浸出温度  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、盐酸浓度 6 mol/L 和矿浆浓度 7.7% 条件下，Sc 浸出率达 73.27%<sup>[83]</sup>。

与其它酸相比，REE 在盐酸溶液中的浸出率较高（约 80%），Fe 溶解率也较高（约 60%）<sup>[19]</sup>。在酸浸浸出液的后续分离过程中，Fe 对 REE 分离干扰较大，图 7 采用焙烧-酸浸-萃取工艺，实现了有价元素的分离富集<sup>[84]</sup>。适量硼酸钠/碳酸钾钠融合赤泥后，用 1.5

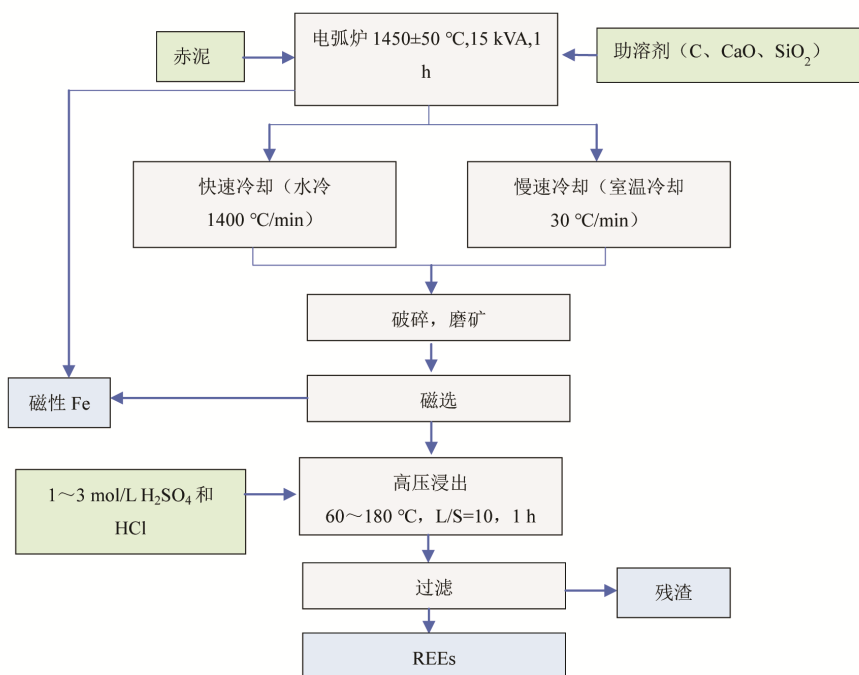


图 6 赤泥还原焙烧后高压浸出回收 REE<sup>[60]</sup>

Fig. 6. Recovery of REE from red mud by using the high pressure leaching after the reduction roasting.

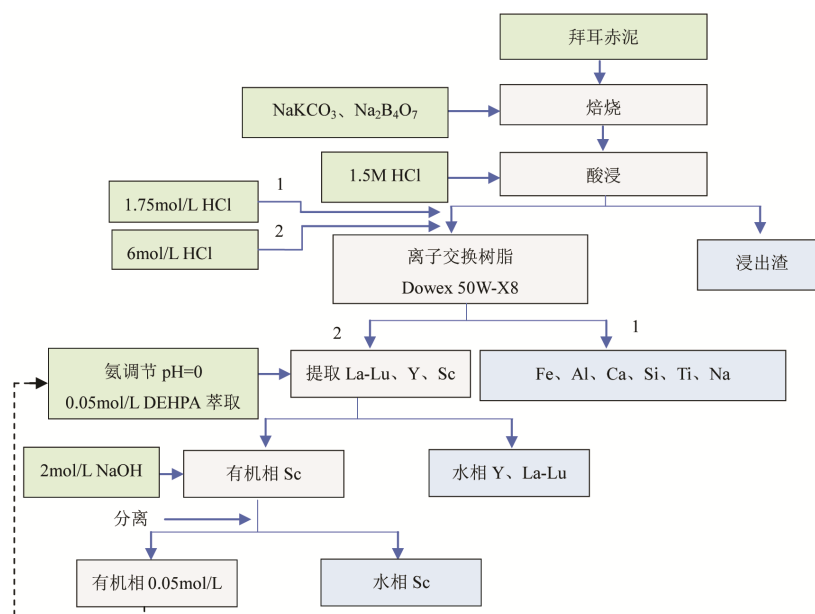


图 7 焙烧-浸出-萃取法从赤泥中分离 REE 流程图<sup>[84]</sup>

Fig. 7. Flow chart of the REE separation from red mud by using the roasting-leaching-extraction method.

mol/L 盐酸浸出, 浸出液再通过离子交换剂 Dowex 50W-X8 结合主量元素 (如 Fe、Al、Ca、Si、Ti、Na) 与 REE, 采用不同浓度盐酸 (1.75 mol/L、6 mol/L) 冲洗离子交换树脂 Dowex 50W-X8, 实现主量元素与 REE 分离, 减少干扰元素对后续 DEHPA (二-2-乙基己基磷酸) 萃取的不利影响, 实现 Sc 和 La-Lu-Y 的高效萃取分离。

### 3.2.2 低温焙烧-水浸

酸浸动力学研究表明, 在室温下随着酸浓度的增加,  $\text{SiO}_2$  溶解增加, 进而形成硅胶<sup>[85]</sup>。硫酸在处理除 Fe 赤泥时会生成硫酸钙导致过滤困难<sup>[61]</sup>, 而采用干法消解-水浸法 REE 提取率较高, 可有效防止  $\text{SiO}_2$  的聚合 (Si 溶解量 < 5%)<sup>[85]</sup>。在硫酸酸化过程中, 大部分氧化物转化为各自的硫酸盐, 焙烧将不稳定的硫酸盐 (主要是硫酸铁) 分解为各自的氧化物。另一方面, REE 硫酸盐在焙烧过程中是稳定的, 可水浸溶解, Fe 的氧化物仍保留在残渣中<sup>[86]</sup>。罗宇智等<sup>[87]</sup>发现在 98% 硫酸加入量 34 mL、熟化温度 260 °C、熟化时间 60 min、固液比 1 g : 4 mL 的最优条件下, Sc 浸出率达 91% 以上, 同时赤泥中 Ca 和 Si 的浸出率都很低, 避免了浸出液凝胶化, 有利于浸出液的长期贮存。Borra 等<sup>[86]</sup>将赤泥、水和浓硫酸混合, 然后干燥、焙烧, 再用水浸出焙烧产物, 联合回收 REE。在最佳条件下, 约 60% 的 Sc 和 90% 以上的 REE 可被溶解, 而只有极少量的 Fe (小于总 Fe 的 1%) 被溶解。Rivera 等<sup>[85]</sup>采用酸浸液多级循环干消化法处理赤泥, 可显著提高 REE 浓度, 最高可达 20 mg/L, 与单级酸浸法相比, 耗水量显著降低 (60%)。由于避免了硅胶的形成, 低耗水量可以提高浸出液的过滤效率。

与硫酸焙烧浸出类似, 硫酸铵焙烧浸出法也可有效回收赤泥中的 REE。Meng 等<sup>[88]</sup>提出硫酸铵焙烧-水浸法, 从赤泥中选择性提取 Sc。在焙烧过程中, 硫酸铵可以选择性地与赤泥中的 Sc、Al 和 Fe 反应形成各自的金属硫酸铵, 然后在 550 °C 时被完全分解为各自的硫酸盐。Fe(III) 和 Al 的硫酸盐在 700 °C 时分解为金属氧化物, 而硫酸钪保持稳定。在浸出过程中, 硫酸钪可以用水从焙烧残渣中选择性浸出, 而其他元素主要留在浸出残渣中。在最佳提取条件下, Sc 的浸出率可达 90% 以上。

### 3.3 生物浸出

在赤泥尾矿库, 环境与赤泥之间的物质交换频繁时, 赤泥的敌对特性得到缓解, 因此微生物可以生活在赤泥表面或堤坝附近。一些学者推测异养微生物在生长代谢过程中能逐步富集 REE, 其浸出的主要机制是代谢有机酸的酸解<sup>[89]</sup>。Qu 等<sup>[90]</sup>利用本土化学异养细菌 (醋酸杆菌) 生物浸出赤泥中的主量元素和 REE。结果表明, 在 2% 的矿浆浓度下, 一步浸取 Al、Lu、Y 和 Sc 的浸出率分别为 55%、53%、61% 和 52%。生物浸出后, 赤泥中赤铁矿和三水铝石含量降低, 钙钛矿含量增加。微形态分析表明, 醋酸杆菌细胞粘附在赤泥颗粒上, 形成了大的聚集体, 形成新的结晶。也有学者<sup>[89]</sup>成功地筛选出 RM-10 菌株 (三色青霉), 总浓度 2% 的赤泥在一步浸取过程中可得到 REE 的最大浸出率。然而, 在 10% 矿浆浓度下, 两步生物浸出法可获得最高的浸出率。Pedram 等<sup>[91]</sup>研究了从开心果壳和葡萄皮中分离的两株黑曲霉在伊朗氧化铝公司生产的赤泥中进行生物浸出。结果表明, 从葡萄皮菌株的活性残液中可提取 92% Al、67% Ti 和 29% Sc; 而开心果壳菌株的金属回收率为 53% Al、67% Ti 和 38% Sc。Cížková 等<sup>[92]</sup>研究赤泥上绿色微藻的生长及细胞内 REE 的积累, 发现与莱茵衣藻和凯斯利副小球藻相比, 生长最快的是四尾硬蜚 (2.71 倍/天增加细胞个数), 其 La 积累量最高 (27.3 mg kg<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>)。而在赤泥浓度 0.03%、0.05% 和 0.1% 的条件下, 最有效的四尾藻的 REE 积累量在 2 天内从赤泥培养的 0 增加到干质量的 12.4 mg/kg、39.0 mg/kg、54.5 mg/kg。因此, 绿藻是赤泥中 REE 生物开采或生物浸出的潜在载体。

Zhang 等<sup>[93]</sup>通过 SEM-EDS、XRD、XPS、XANES 等手段, 研究赤泥中添加黄铁矿后, 酸化极端嗜酸热古菌好氧和厌氧两阶段生物浸出赤泥中的 Al 和 REE。结果表明: 在好氧生物浸出过程中, 随

着黄铁矿/赤泥质量比的增加, Al 和 REE 的浸出率增加; 在黄铁矿/赤泥质量比为 2 : 1 时, 生物浸出 22 d 后, Al (85.1%)、Ce (82.4%)、Gd (86.8%)、Y (85.3%) 和 Sc (78.6%) 的浸出率最高。在厌氧条件下, 添加剂  $S^0$  逐渐氧化为硫酸盐, 黄钾铁矾逐渐溶解成  $Fe^{2+}$  并在第十天消失, 此时生物浸出率最大, Al、Ce、Gd、Y 和 Sc 分别为 52.5%、86.3%、93.7%、90.2% 和 74.9%。

可见, 与传统的化学浸出工艺相比, 生物浸出被普遍认为是一种绿色技术, 可以避免高昂的成本和负面的环境影响。异养菌浸出金属最重要的机制是微生物产生代谢产物, 如氨基酸和有机酸的间接过程, 适应性强、代谢活性高、有机酸产量高的异养菌具有相当的研究应用潜力<sup>[94]</sup>。

## 4 结论与展望

综上所述, 赤泥成分复杂, 查明其中 REE 分布与赋存状态, 将为赤泥中 REE 综合回收利用提供理论依据。目前的研究表明, 铝土矿中几乎所有的 REE 在氧化铝生成过程中都富集于赤泥中, 分布于赤泥的各个矿物相, 包括铝土矿保留下来的矿物相或新形成的矿物相。类质同象可能是其中 REE 的主要赋存形式, 但 REE 赋存于何种矿物中依然存在较大争议, 主流的观点认为 REE 赋存于含 Fe 矿物 (如赤铁矿和针铁矿) 和含 Ti 矿物 (如金红石、钙钛矿和钛铁矿), 存在少量 REE 独立矿物 (如独居石、磷钇矿), 部分学者认为 REE 赋存于硅酸盐矿物相或新形成的矿物相中。事实上, 赤泥中 REE 赋存矿物组成对 REE 回收至关重要, 就赋存占比而言, 更多 REE 倾向赋存于含 Fe 或 Ti 的矿物中。

从赤泥中提取 REE 主要方法有直接酸浸、焙烧浸出和生物浸出。前两者目前常用, 其流程包括预处理 (如焙烧)、酸/水浸、离子交换/萃取、沉淀和煅烧等。由于 REE 的回收不仅要注重单一环节效率, 而且需要考虑焙烧、无机酸和有机溶剂的成本, 以及设备耐酸碱性等。尤其是在耗酸量较大时, 要尽量避免引入二次污染物或副产品可能造成的环境污染。因此, 与化学浸出工艺相比, 生物浸出工艺通常被认为是未来从赤泥中回收 REE 的绿色工艺。在回收过程中, 设计和发展多元素回收工艺, 将 Fe、Al、Na、Ti 和 REE 等元素均纳入提取回收过程, 将更具经济可行性。例如, 采用碱法焙烧-冶炼-淬火-浸出-配位-溶剂萃取联合处理赤泥就是一种很有前景的工艺流程。此外, 有用金属回收后产生的残渣可以作为制备建筑装饰、催化支撑材料、吸附剂等的原材料, 将是赤泥综合利用未来发展方向。

## 参考文献:

- [1] 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1189-1209.
- [2] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106-111.
- [3] 陈毓川, 王瑞江. 从三稀资源调查扩大到关键矿产调查是战略性新兴产业发展的必然需要——推荐阅读《地质学报》“关键矿产”专辑[J]. 地质论评, 2019, 65(4): 915-916.
- [4] DAS B, MOHANTY K. A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud[J]. Renewable Energy, 2019, 143: 1791-1811.
- [5] The International Aluminium Institute. Total for Sept 2020: 10, 717 thousand metric tonnes of alumina (total) [Z/OL]. <https://www.world-aluminium.org/statistics/#map>, 2020.
- [6] 国家统计局. 工业固体废物排放和处理 [Z/OL]. [http://www.stats.gov.cn/zjtj/ztsj/sjzsj/sjz2008/200902/t20090218\\_66768.html](http://www.stats.gov.cn/zjtj/ztsj/sjzsj/sjz2008/200902/t20090218_66768.html), 2009.
- [7] VIJAYA H M, SAMUEL T, WESLY P K. Assessment of red mud as a construction material[J]. Indian J Sci Res, 2018, 17: 473-478.
- [8] SUTAR H, MISHRA S C, SAHOO S K, et al. Progress of red mud utilization: an overview[J]. Am Chem, 2014, 4(3): 255-279.
- [9] HAJAJI W, COSTA G, ZANELLI C, et al. An overview of using solid wastes for pigment industry[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(4): 753-764.
- [10] 刘松辉, 管学茂, 冯春花, 等. 赤泥安全堆存和综合利用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(8): 2194-2200.
- [11] LIMA M S S, THIVES L P, HARITONOV V, et al. Red mud application in construction industry: review of benefits and possibilities[C]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017. 1-10.

- [12] ZHU X B, LI W, GUAN X M. An active dealkalization of red mud with roasting and water leaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 85-91.
- [13] LIU Y J, RAVI N. Hidden values in bauxite residue (red mud): recovery of metals[J]. *Waste Management*, 2014, 34(12): 2662-2673.
- [14] BINNEMANS K, JONES P T, BLANPAIN B, et al. Recycling of rare earths: a critical review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 51: 1-22.
- [15] GU H N, WANG N, LIU S R. Radiological restrictions of using red mud as building material additive[J]. *Waste Management & Research*, 2012, 30(9): 961-965.
- [16] INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE. Opportunities for use of bauxite residue in supplementary cementitious materials [Z/OL]. [https://www.world-aluminium.org/media/filer\\_public/2020/03/16/opportunities for use of bauxite residue in supplementary cementitious materials 2020.pdf](https://www.world-aluminium.org/media/filer_public/2020/03/16/opportunities_for_use_of_bauxite_residue_in_supplementary_cementitious_materials_2020.pdf).
- [17] ZHANG N, LI H X, LIU X M. Recovery of scandium from bauxite residue-red mud: a review[J]. *Rare Metals*, 2016, 35(12): 887-900.
- [18] LIU W C, CHEN X Q, LI W X, et al. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84: 606-610.
- [19] BORRA C R, PONTIKES Y, BINNEMANS K, et al. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 76: 20-27.
- [20] VIND J, MALFLIET A, BLANPAIN B, et al. Rare earth element phases in bauxite residue[J]. *Minerals*, 2018, 8(2): 1-32.
- [21] ABHILASH, SINHA S, SINHA M K, et al. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 127: 70-73.
- [22] DEADY E A, MOUCHOS E, GOODENOUGH K, et al. A review of the potential for rare-earth element resources from European red muds: examples from Seydisheir, Turkey and Parnassus-Giona, Greece[J]. *Mineralogical Magazine*, 2016, 80(1): 43-61.
- [23] ZHANG X K, ZHOU K G, CHEN W, et al. Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach[J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(2): 458-466.
- [24] 王重庆, 王晖, 符剑刚, 等. 赤泥中稀有金属分布及回收工艺研究现状[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2013, 41(3): 11-15.
- [25] 董学芝, 李德亮, 李东, 等. 中铝河南分公司赤泥中金属成分分析[C]//中国环境科学学会. 2010 中国环境科学学会学术年会论文集(第四卷). 上海: 中国环境科学出版社, 2010: 320-322.
- [26] 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.
- [27] 于永波. 赤泥浸出萃取钪的工艺研究[D]. 太原: 太原理工大学; 2009.
- [28] OCHSENKÜHN-PETROPULU M, LYBEROPULU T, PARISSAKIS G. Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 296(3): 305-313.
- [29] VIND J, ALEXANDRI A, VASSILIADOU V, et al. Distribution of selected trace elements in the Bayer process[J]. *Metals*, 2018, 8(5): 1-21.
- [30] MUKIZA E, ZHANG L L, LIU X M, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: a review[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2019, 141: 187-199.
- [31] ASCENSAO G, SEABRA M P, AGUIAR J B, et al. Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 148: 23-30.
- [32] WANG L, HU G Y, LYU F, et al. Application of red mud in wastewater treatment[J]. *Minerals*, 2019, 9(5): 1-22.
- [33] 肖金凯. 工业废渣赤泥中钪的分布特征[J]. *地质地球化学*, 1996, 2: 82-86.
- [34] AKINCIA A, ARTI R. Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud[J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(4): 417-421.
- [35] ATASOY A. An investigation on characterization and thermal analysis of the Aghinish red mud[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 81(2): 357-361.
- [36] ALTUNDOGAN H S, ALTUNDOGAN S, TUMEN F, et al. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud[J]. *Waste Management*, 2002, 22(3): 357-363.
- [37] LIU Z B, LI H X. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—a review[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 155: 29-43.
- [38] 邓海霞. 赤泥盐酸浸出液中钪的萃取试验研究[D]. 太原: 太原理工大学; 2011.
- [39] LI Z H, DIN J, XU J S, et al. Discovery of the REE minerals in the Wulong–Nanchuan bauxite deposits, Chongqing, China: insights on conditions of formation and processes[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 133: 88-102.
- [40] BORRA C R, BLANPAIN B, PONTIKES Y, et al. Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2016, 2(4): 365-386.
- [41] SMIRNOVDI, MOLCHANOVATV. The investigation of sulfuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 45(3): 249.
- [42] 南相莉, 张延安, 刘燕, 等. 我国赤泥综合利用分析[J]. *过程工程学报*, 2010, 10(S1): 264-270.
- [43] 王琪, 姜林. 硫酸浸出赤泥中铁、铝、钪的工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2011, 31(4): 90-94.

- [44] 于永波, 王克勤, 王皓, 等. 山西铝厂赤泥性质的研究[J]. 太原理工大学学报, 2009, 40(1): 63-66.
- [45] 王克勤, 李生虎. 拜耳法氧化铝赤泥中稀土金属赋存状态研究[J]. 轻金属, 2012, 10: 13-16.
- [46] BOLANZ R M, KIEFER S, GÖTTLICHER J, et al. Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – a potential Ce<sup>4+</sup> carrier in red mud[J]. Science of the Total Environment, 2018, 622/623: 849-860.
- [47] OCHSENKUHN-PETROPULU M, LYBEROPULU T, OCHSENKUHN K M, et al. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching[J]. Analytica Chimica Acta, 1996, 319(1): 249-254.
- [48] 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.
- [49] 肖金凯, 雷剑泉, 夏祥. 黔中铝土矿及其赤泥中钪的某些特征[J]. 矿物学报, 1994, 14(4): 288-393.
- [50] LIU Z B, LI H X, JING Q K, et al. Recovery of scandium from leachate of sulfation-roasted Bayer red mud by liquid-liquid extraction[J]. The Minerals, Metals & Materials Society, 2017, 69(11): 2373-2378.
- [51] VIND J, MALFLIET A, BONOMI C, et al. Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue[J]. Minerals Engineering, 2018, 123: 35-48.
- [52] RIVERA R M, OUNOUGHENE G, MALFLIET A, et al. A Study of the occurrence of selected rare-earth elements in neutralized-leached bauxite residue and comparison with untreated bauxite residue[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2019, 5(1): 57-68.
- [53] ZHANG N, LI H X, CHENG H J, et al. Electron probe microanalysis for revealing occurrence mode of scandium in Bayer red mud[J]. Rare Metals, 2017, 36(4): 295-303.
- [54] HELOISA R S C, BESSA N M, SERGIO C D S P, et al. Lixiviation of rare earth elements in tropical soils amended with phosphogypsum[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2020, 100(6): 675-685.
- [55] ZONG Y B, CHEN W H, FAN Y, et al. Complementation in the composition of steel slag and red mud for preparation of novel ceramics[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2018, 25(9): 1010-1017.
- [56] 肖军辉, 梁冠杰, 黄雯孝, 等. 含钪赤泥氯化钠离析焙烧—弱磁选—盐酸浸出分离铁、钪试验研究[J]. 工程科学与技术, 2019, 51(4): 199-209.
- [57] 王中刚. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [58] WANG L, HAO Y Z, HAO Z F. Progress in valuable metal element recovery and utilization of red mud—a review[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(8): 1697-1710.
- [59] AKCIL A, AKHMADIYEVA N, ABDULVALIYEV R, et al. Overview on extraction and separation of rare earth elements from red mud: focus on scandium[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2018, 39(3): 145-151.
- [60] RIVERA R M, XAKALASHE B, OUNOUGHENE G, et al. Selective rare earth element extraction using high-pressure acid leaching of slags arising from the smelting of bauxite residue[J]. Hydrometallurgy, 2019, 184: 162-174.
- [61] DENG B N, LI G H, LUO J, et al. Selectively leaching the iron-removed bauxite residues with phosphoric acid for enrichment of rare earth elements[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 227: 115714-115720.
- [62] 滕春英, 周康根, 宁凌峰, 等. 盐酸分级浸出赤泥中有价金属元素[J]. 环境工程学报, 2018, 12(1): 310-315.
- [63] SINHA S, ABHILASH, MESHARAM P, et al. Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources—a review[J]. Hydrometallurgy, 2016, 160: 47-59.
- [64] BARAL S S, SHEKAR K R, VISWANATHAN V, et al. Dissolution kinetics of cerium from red mud[J]. Separation Science and Technology, 2017, 52(5): 883-891.
- [65] 朱晓波, 李望, 李文中, 等. 赤泥中钪浸出行为及动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35: 3367-3373.
- [66] DING W, XIAO J H, YANG P, et al. Extraction of scandium and iron from red mud[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2020: 1-8.
- [67] ZHU W B, JIA Y Z, ZHANG Q Y, et al. The effect of ionic liquids as co-extractant with crown ether for the extraction of lithium in dichloromethane-water system[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 285: 75-83.
- [68] CHEN L, WU Y L, DONG H J, et al. An overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 197: 70-85.
- [69] OCHSENKUHN-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]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(23): 5794-5801.
- [70] BASTURKCU H. Extraction of lanthanum and yttrium from red mud following elimination of ionic impurities[J]. Separation Science and Technology, 2020: 1-10.
- [71] REID S, TAM J, YANG M F, et al. Technospheric mining of rare earth elements from bauxite residue (red mud): process optimization, kinetic investigation, and microwave pretreatment[J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 15457-15464.
- [72] ALKAN G, YAGMURLU B, CAKMAKOGLU S, et al. Novel approach for enhanced scandium and titanium leaching efficiency from bauxite residue with suppressed silica gel formation[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1-11.

- [73] ZHU X B, LI W, XING B L, et al. Extraction of scandium from red mud by acid leaching with  $\text{CaF}_2$  and solvent extraction with P507[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(9): 1003-1008.
- [74] 郑洁, 郑纯辉, 关晓鸽, 等. 从赤泥中回收氧化钪的技术研究现状[J]. *轻金属*, 2020, 3: 1-4.
- [75] 朱庆山, 李洪钟. 难选铁矿流态化磁化焙烧研究进展与发展前景[J]. *化工学报*, 2014, 65(7): 2437-2442.
- [76] 孟凡东. 鄂西鲕状赤铁矿还原焙烧—磁选工艺及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学; 2012.
- [77] 刘万超. 拜耳法赤泥高温相转变规律及铁铝钠回收研究[D]. 武汉: 华中科技大学; 2010.
- [78] 唐晓宁, 甘霖, 刘冬艳, 等. 赤泥还原焙烧脱铁试验研究[J]. *湿法冶金*, 2012, 31(5): 312-315.
- [79] 王一霖. 拜耳法高铁赤泥综合回收铁铝钠的研究[D]. 长沙: 中南大学; 2013.
- [80] BORRA C R, BLANPAIN B, PONTIKES Y, et al. Recovery of rare earths and major metals from bauxite residue (red mud) by alkali roasting, smelting, and leaching[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2017, 3(2): 393-404.
- [81] HUANG F R, LIAO Y L, WANG Y Y, et al. Selective recovery of valuable metals from nickel converter slag at elevated temperature with sulfuric acid solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156: 572-581.
- [82] 马荣锴, 罗星, 冯吉福, 等. 赤泥还原提铁及钪的走向分析[J]. *有色金属工程*, 2020, 10(2): 54-59.
- [83] 罗星, 马荣锴, 李勇, 等. 从广西某赤泥中盐酸浸出钪实验研究[J]. *矿冶工程*, 2020, 40(2): 98-100.
- [84] 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]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 315(1): 231-237.
- [85] RIVERA R M, ULENAERS B, OUNOUGHENCE G, et al. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 119: 82-92.
- [86] 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]. *Minerals Engineering*, 2016, 92: 151-159.
- [87] 罗宇智, 徐璐, 史光大. 硫酸熟化浸出赤泥中钪的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2017, 4: 45-47.
- [88] MENG F Y, LI X S, LEI S, et al. Selective extraction of scandium from bauxite residue using ammonium sulfate roasting and leaching process[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 157: 106561-106570.
- [89] ZUBKOV V G, TAREKINA N V, LEONIDOV I I, et al. Synthesis and crystal structure of  $\text{Ln}_2\text{M}^{2+}\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ , Ln=rare-earth element or Y; M=Ca, Mn, Zn[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183(5): 1186-1193.
- [90] QU Y, LI H, WANG X Q, et al. Bioleaching of major, rare earth, and radioactive elements from red mud by using indigenous chemoheterotrophic bacterium *Acetobacter* sp. [J]. *Minerals*, 2019, 9(2): 67-79.
- [91] PEDRAM H, HOSSEINI M R, BAHRAMI A. Utilization of *A. niger* strains isolated from pistachio husk and grape skin in the bioleaching of valuable elements from red mud[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 198:105495-105506.
- [92] MÁRIA C, DANA M, MARIAN R, et al. Bio-mining of lanthanides from red mud by green microalgae[J]. *Molecules*, 2019, 24(7):1-19.
- [93] ZHANG D R, CHEN H R, NIE Z Y, et al. Extraction of Al and rare earths (Ce, Gd, Sc, Y) from red mud by aerobic and anaerobic bi-stage bioleaching[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401:125914-125929.
- [94] QU Y, LIAN B, MO B B, et al. Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger*[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 136:71-77.