

拜尔法赤泥利用现状及高效资源化利用新技术

何耀

(广西冶金研究院有限公司, 广西 南宁 530023)

摘要: 介绍了拜尔法赤泥的组成成分、性质、利用现状及高效资源化利用新技术。赤泥主要含铁、铝、硅、钙、钠、钛、氧和少量或微量钒、钽、锆、钼、铌等稀有金属, 其成分复杂, 矿物粒度细, 物理分选困难; 以往采用的赤泥冶化处理技术又因其回收元素的品位偏低和其含硅、钙过高而难以产生效益, 大规模利用赤泥的工业技术至今在国内外仍没有取得突破性进展。为此, 作者开发了一种新技术: 赤泥用稀盐酸浸出, 所得矿浆经沉降分离后得到复合型净水剂产品和浸出渣, 浸出渣经磁选得到铁精矿产品和富钛渣, 富钛渣用硫酸循环浸出, 得到富钛液和硫酸浸出渣, 从富钛液中回收钒、钽、铌, 余液用于生产聚合硫酸铁铝, 硫酸浸出渣可作为提取锆、钼、铌原料, 或作为建材原料。本法工艺简单, 能耗低, 原辅材料便宜易得, 产品市场需求量大, 具有显著的社会、经济和环保效益。

关键词: 拜尔法赤泥; 资源化利用; 净水剂; 铁精矿; 稀有金属

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.019

中图分类号: TD982; TQ133 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 04-0106-05

拜尔法赤泥是铝土矿经高温高压强碱溶出氧化铝后, 固液分离时产出的固体废渣, 其主要成分为铁、铝、硅、钙、钠、钛、氧和少量或微量钒、钽、锆、钼、铌等稀有金属^[1-2]。赤泥矿物粒度细, 且成分复杂, 其中: 有在铝土矿经高温高压强碱溶出处理过程中形成的水化石榴石 $[\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8]$ 、钠硅查 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.73\text{H}_2\text{O}$)、铝酸钙 $[\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2]$ 、钙钛矿 (CaTiO_3) 和赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 等新矿物, 以及针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$)、一水硬铝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、三水铝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、羟钙石 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、碳酸钙 (CaCO_3) 和脉石等残留矿物, 也有这些新矿物和残留矿物所夹带的氢氧化钠 (NaOH)、铝酸钠 (NaAlO_2)、硅酸钠 (Na_2SiO_3)、碳酸钠 (Na_2CO_3) 等水溶性的碱和盐。生产 1 t 氧化铝产品大约排放赤泥 1.0~2.0 t, 2019 年我国氧化铝产量达 7247.42 万 t, 其中大部分为拜尔法所生产, 估计当年有超过 1 亿 t 的赤泥产生。赤泥年产出量十分巨大, 到 2020 年底, 预测我国累积堆存的赤泥量将超过 15 亿 t, 堆场占地面积高达 $1.0 \times 10^8 \text{ m}^2$ 。

1 拜尔法赤泥利用现状

自 19 世纪末开始在工业上用拜尔法生产氧化铝产品以来, 国内外许多学者开展了拜尔法赤泥回收利用的研究^[3-10]。赤泥因其游离碱和结构碱含量均较高, 很难直接应用于建材行业; 赤泥通过还原焙烧-磁选法回收铁, 则因能耗高, 生产成本过高, 产品价值低, 技术经济原因而无法实现工业化应用; 赤泥湿法冶炼回收有价金属, 也因为回收的元素在赤泥中含量偏低, 赤泥中的硅、钙含量高, 且硅、钙易与酸反应, 含硅矿物被酸溶解后生成硅酸, 因硅酸在水中的溶解度低, 故其主要以溶胶状态存在于矿浆中, 且易凝聚成硅胶, 导致浸出矿浆过滤和有价金属的分离回收非常困难, 造成有价金属的回收成本过高, 甚至回收成本远大于回收产品的市场价格, 在技术经济上不可行, 在环保方面也存在大量的二次废渣的处理排放问题; 目前国内仅有几家企业建有磁选铁生产线, 针对铁含量高的赤泥直接磁选得到铁含量 50%~58%, 铁回收率约 25%~40% 的铁精矿可作为炼铁原料, 实现了赤泥中部分铁资源

收稿日期: 2021-01-14

作者简介: 何耀 (1970-), 男, 高级工程师, 主要从事冶金技术与工程设计。

化、赤泥减量化处理。由于上述原因，致使大规模利用拜尔法赤泥的工业技术至今在国内外仍没有取得突破性进展，大部分赤泥只能长期堆存。赤泥的堆存占用宝贵的土地资源，存在溃坝风险和释放出碱性物质污染环境风险，每年还要支出一笔堆场管理费用。至今赤泥综合利用依旧是铝行业发展面临的紧迫的世界性难题。

另一方面，随着我国工农业的快速发展，用水量的增加和人们环保意识的提高，大量的各种污水需要进行严格的净化处理后才能回用或排放，这就需要大量的高效、经济、环保的净水剂产品来满足市场需求，而拜尔法赤泥中所含的铁、铝、硅、钙都是具有净水作用的物质，不需任何前期处理，用稀盐酸即可浸出赤泥中具有净水作用的物质。赤泥自身含有毒有害重金属铅、砷、镉、汞等污染物极低，不会带来此类重金属污染环境，因此，拜尔法赤泥可作为一种优级、价廉的生产净水剂原料。

赤泥与稀盐酸反应后得到的酸性矿浆中含 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 H_4SiO_4 （硅溶胶）、活性土和未分解的含铁、铝、钛、钒、锆、钽、铌和稀土等矿物。 Na^+ 对污水净化无不良影响， Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 H_4SiO_4 （硅溶胶）在用于污水净化处理时，因溶液的 pH 值为中性， Al^{3+} 、 Fe^{3+} 水解生成氢氧化物沉淀， Ca^{2+} 与溶液中的 PO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 等阴离子反应生成难溶盐沉淀， H_4SiO_4 （硅溶胶）脱水生成沉淀二氧化硅，也与溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或其他重金属离子反应生成难溶的硅酸盐沉淀。活性土是硅酸盐矿物经过前期的高温高压强碱处理和本次强酸处理后的残留物，具有极大的比表面积和活性，在酸性矿浆中以悬浮物形式存在，用于污水净化处理时，活性土与前述的水解沉淀物协同作用，具有超强的吸附、网捕污水中的重金属离子、铵离子（氨氮）和悬浮物作用，因此具有超强的去重金属、去 COD、去氨氮、去浊、脱色、除臭等净化污水的功能^[11-13]。作者经过初步实验表明，用稀盐酸浸出拜耳法赤泥得到的酸性矿浆，经沉降后取其上部悬浮液（含 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 H_4SiO_4 、活性土），在用于净化污水时使用十分方便，效果很好，只需往各种污水中投入适量，搅拌均匀后，再用石灰调节污水的 pH 值为中性（pH 值 6~9），再搅拌片刻，静置数分钟，污水即变得清澈透明并有

大量矾花沉淀，其过滤速度快，滤液清亮，水质好。因此，开发出一种低成本提取赤泥中具有净水作用的物质制成净水剂产品，以及提取剩下残渣中富集的铁、铝和钛、钒、锆、钽、铌、钽等稀有金属资源的技术显得十分紧迫和必要。

2 高效资源化利用新技术

现有拜尔法赤泥资源化利用存在：（1）火法处理时能耗过高，生产环境差，回收的产品价值低的问题；（2）湿法处理酸浸时酸耗过高，采用过滤的方式使渣液分离，不但过滤速度缓慢，而且矿浆中的 H_4SiO_4 （硅溶胶）和活性土进入滤渣中使滤渣量增加，造成从滤渣中回收铁、铝、钛、钒、锆、钽、铌、钽等金属的难度升高，有价金属回收利用不全面，综合回收能力差，生产无利可图，甚至在环保方面也存在二次废渣或废水的处理排放问题。因此作者开发了拜尔法赤泥高效资源化利用新技术^[14]，其工艺流程见图 1。

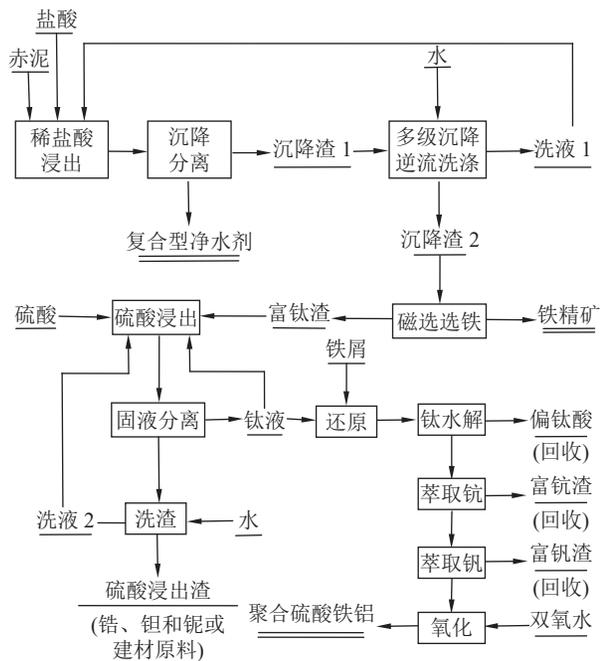


图 1 拜尔法赤泥高效资源化利用工艺流程
Fig.1 Technological process of high efficient resource utilization of red mud from Bayer process

2.1 工艺过程原理

（1）赤泥用稀盐酸浸出。浸出条件：稀盐酸 1~2 mol/L，开始液固比（mL/g）比为 5~6，反应 10~20 min 后一边加浓盐酸一边加赤泥至液固比为 4.0~4.5，反应温度 20~80℃，反应时间

0.5~1.5 h, 终点溶液 pH 值 ≤ 2 。赤泥中的水化石榴石 $[\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8]$ 、钠硅渣 $(\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1.68\text{SiO}_2\cdot 1.73\text{H}_2\text{O})$ 、铝酸钙 $[\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2]$ 、针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$)、羟钙石 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 、碳酸钙 (CaCO_3) 等矿物, 以及氢氧化钠 (NaOH)、铝酸钠 (NaAlO_2)、碳酸钠 (Na_2CO_3) 等碱和盐与稀盐酸反应溶解, 浸出反应 10~20 min 后一边加浓盐酸一边加赤泥至总的液固比为 4.0~4.5, 使酸性矿浆中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 离子和 H_4SiO_4 (硅溶胶) 等净水剂的有效成分的浓度得到提高。由于在整个反应过程中的盐酸浓度低, 赤泥中的赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、钙钛矿 (CaTiO_3) 和含钪、钒、锆、钽、铌等矿物几乎不被浸出, 使铁、钛、钪、钒、锆、钽、铌等矿物在浸出渣中得到富集。酸性矿浆中含 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 H_4SiO_4 (硅溶胶)、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、活性土 (其以悬浮物形式存在于矿浆中) 和未分解的含铁、铝、钛、钪、钒、锆、钽、铌等矿物。

(2) 酸性矿浆渣液分离。酸性矿浆用浓密机 (或洗矿槽) 分离, 上部溢流 (含活性土, 其以悬浮物形式存在) 作为复合型净水剂产品, 下部沉降渣用 pH 值为 0.5~1 的稀盐酸进行多级浓密机 (或洗矿槽) 逆流洗涤, 得到富集了铁、钛、钪、钒的沉降渣和洗液, 洗液用于稀释浓盐酸后作为浸出始酸或用于浆化赤泥。新技术采用浓密机 (或洗矿槽) 分离和逆流洗涤底流, 不但解决了含大量 H_4SiO_4 (硅溶胶) 和活性土的矿浆渣液分离的难题, 而且能回收矿浆中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 H_4SiO_4 (硅溶胶) 和活性土作为复合型净水剂的有效成分, 经多级逆流洗涤后的浸出渣几乎不含硅溶胶和活性土, 消除了硅溶胶和活性土对回收沉降渣中的有价金属再来的不利影响, 沉降渣中的铁、钛、钪、钒、锆、钽、铌等金属含量提高到原赤泥的 2 倍左右, 大大的改善了其磁选效果及大幅度降低了后期的有价金属回收成本。由于赤泥自身含有毒有害的重金属铅、砷、镉、汞等污染物极低, 同时, 复合型净水剂是用稀盐酸浸出赤泥得到的产品, 赤泥中的其他重金属杂质未被浸出而留在浸出渣中, 因此, 复合型净水剂产品的环保质量是可靠的。

(3) 磁选选铁。沉降渣用脉动高梯度磁选机选铁, 磁选背景场强为 0.8~1.0 T, 脉动冲次为 210~240 次/min, 得到铁精矿产品和富集了钛、

钪、钒的富钛渣, 铁精矿产品含 Fe 56% 以上, 铁总回收率 61% 以上, 富钛渣的钛、钪、钒含量与原赤泥中含量相比富集 3 倍以上。

(4) 硫酸循环浸出。硫酸 2~4 mol/L, 液固比 (mL/g) 比为 4~6, 反应温度 20~80 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 1.0~3.0 h, 固液分离后, 得到的钛液和硫酸浸出渣, 当钛液含 $\text{TiO}_2\leq 30\text{ g/L}$ 时, 钛液返回浸出, 补加浓硫酸和洗液后继续用于浸出富钛渣。当钛液含 $\text{TiO}_2> 30\text{ g/L}$ 时, 钛液开路进行钛、钪、钒的回收。硫酸浸出渣经洗涤后成为无害渣, 其渣量只有赤泥量的 15% 左右, 锆、钽、铌含量富集 6 倍以上, 为提取锆、钽、铌金属提供了新原料, 或作为建材原料使用, 洗液 2 返回浸出回收利用。采用硫酸循环浸出, 提高了浸出液中钛、钪、钒的含量, 同时可节约浸出用酸量, 可提高生产效益。

(5) 回收钛。将得到的含 $\text{TiO}_2> 30\text{ g/L}$ 的钛液, 用铁屑还原钛液中的 Fe^{3+} , 然后加热煮沸 2.0~3.0 h, 钛液水解得到偏钛酸, 作为制造钛白粉原料。

(6) 回收钪。钛液水解提取偏钛酸后, 余液用 15% P204+5% TBP+80% 磺化煤油萃取钪, 用 10% 氢氧化钠溶液反萃得富钪渣, 作为提钪原料。

(7) 回收钒。萃钪余液用赤泥中和至 pH 值 2.0~2.5, 固液分离后, 滤渣返回上述第 1 步稀盐酸浸出, 滤液用 15% P204 (经皂化处理)+10% TBP+75% 煤油萃取钒, 用 10% 硫酸作为反萃剂, 再用碳酸钠溶液沉钒得富钒渣, 作为提钒原料。

(8) 萃余液利用。萃钪余液主要含硫酸铝和硫酸亚铁, 用双氧水把亚铁氧化成高铁, 生产液体或固体聚合硫酸铁铝产品。

2.2 工艺优化建议

新技术特别适用于对高铁、钛, 低钙、硅的赤泥回收利用。浸出用酸亦可使用其它工业上产生的废酸。因赤泥的有价金属含量随铝土矿来源地不同而有所差异, 为了取得更好的社会、经济、环保效益, 对不同成分的赤泥回收利用必须对工艺及产品种类做出必要的调整。

1) 赤泥中的锆、钽、铌等稀有金属最终被富集到硫酸浸出渣中, 锆、钽、铌含量富集 6 倍以上, 因此, 对含锆、钽、铌等稀有金属高的赤泥, 应对其富集渣进行锆、钽、铌的回收利用。

2) 对含钽、钷等稀有金属低的赤泥, 无回收利用价值时, 富钛液水解前不必还原 Fe^{3+} , 水解得到的偏钛酸沉淀用稀硫酸洗涤除去其吸附的 Fe^{3+} , 洗液返回浸出利用, 水解余液用赤泥调酸后即可成为液体硫酸铁铝净水剂。

3) 对含钛、钽、钷等稀有金属低的赤泥, 无回收利用价值时, 可终止对钛的回收利用及后续工作, 硫酸浸出液直接生产硫酸铁铝净水剂产品。

4) 对含钛、钽、钷、锆、钼、铌等稀有金属低的赤泥, 无回收利用价值时, 市场上又不缺硫酸铁铝净水剂时, 可终止硫酸浸出及后续工作。

5) 对含铁和钛、钽、钷、锆、钼、铌等稀有金属低的赤泥, 无回收利用价值时, 市场上又不缺硫酸铁铝净水剂时, 可终止选铁及后续工作, 但须对经稀盐酸处理过的赤泥浸出渣进行中和去酸处理, 才能成为无害渣安全堆存, 或作为建材原料, 或用于矿坑回填、复垦。不过出现这种情况是很少的, 因为用硫酸浸出经稀盐酸处理过的赤泥浸出渣生产硫酸铁铝净水剂产品具有很大的成本优势。

6) 市场上硫酸铁铝净水剂价格处于低迷时, 萃钷余液用氨水(或碳酸氢铵)中和至 pH 值为 4.5~5.0, 过滤后得沉淀氢氧化铝, 滤液继续用氨水(或碳酸氢铵)中和至 pH 值为 7.0~7.5, 过滤后得沉淀氢氧化亚铁, 可进一步制得铁黑涂料或铁精矿产品, 滤液经蒸发浓缩, 冷却结晶得工业级硫酸铵产品, 母液再次蒸发浓缩, 冷却结晶得农业级硫酸铵产品。

7) 生产对活性土含量有控制要求的复合型净水剂时, 可用离心机分离除去活性土, 再拌入石灰中和活性土夹带的盐酸。活性土在中性时具有较强的吸附稳定重金属能力, 可用于修复被重金属污染的土壤。因活性土含可溶硅较高, 并含有植物所需的其它微量元素, 亦可用作硅肥使用, 起到改善土壤肥效及增加土壤持水量的作用。对含铝高的磁选机选铁后得到的富钛渣, 铝主要以一水硬铝石矿物形式存在, 可用浮选方法回收铝土矿后, 再进行硫酸循环浸出回收其他稀有金属。

8) 赤泥用稀盐酸浸出所得的酸性矿浆用浓密机(或洗矿槽)分离和逆流洗涤, 便于连续化生产, 产量大, 但投资相对较大, 电耗较高, 小规模生产宜在浸出洗渣槽中进行^[15]。浸出洗渣槽可

完成浸出和洗渣操作。槽体为圆筒形, 搅拌电机带变频调速器, 在靠槽底端的槽体侧面从上往下设置有悬浮液、浸出渣、重砂矿物带阀门控制的出口, 其中的重砂矿物出口亦可作清理口使用。赤泥浸出反应完成后, 采用慢速搅动, 矿浆中的粗、重矿物下沉, 待悬浮液与浸出渣(沉降渣)分层后, 通过悬浮液出口排放悬浮液(作为复合型净水剂产品), 排放完悬浮液后加适量的磁选铁工序的开路水, 快速搅拌片刻后改为慢速搅动, 浸出渣(沉降渣)沉降后, 通过悬浮液出口排放洗渣水, 洗渣水收集用于稀释浓盐酸后作为浸出始酸或用于浆化赤泥。浸出渣(沉降渣)洗涤 3~5 次后, 加适量的水后开搅拌, 通过浸出渣出口把浸出渣送往下一工序利用。生产一段时间后, 把累积到槽底的重砂矿物通过重砂矿物出口排出, 从重砂矿物中回收钛、锆、钼、铌和稀土金属。

3 结 论

(1) 赤泥用稀盐酸浸出, 所得矿浆用浓密机(或洗矿槽)分离, 上部溢流(含悬浮物——活性土)即为高效、经济、环保的复合型净水剂产品, 下部沉降渣用 pH 值为 0.5~1 的稀盐酸进行多级浓密机(或洗矿槽)逆流洗涤后, 得到的沉降渣几乎不含硅溶胶和活性土, 消除了硅溶胶和活性土对回收沉降渣中的有价金属再来的不利影响, 沉降渣中的铁、钛、钽、钷、锆、钼、铌等金属含量提高到原赤泥的 2 倍左右, 大大的改善了其磁选效果及大幅度降低了后期的有价金属回收成本; 为了减少投资, 生产规模更具灵活性, 赤泥的浸出和洗渣宜在浸出洗渣槽中进行。

(2) 沉降渣用脉动高梯度磁选机选铁, 磁选背景场强为 0.8~1.0 T, 脉动冲次为 210~240 次/min, 得到铁精矿产品和富集了钛、钽、钷的富钛渣, 铁精矿含 Fe 56%, 铁总回收率 61%, 富钛渣的钛、钽、钷含量与原赤泥中含量相比富集 3 倍。

(3) 富钛渣用硫酸循环浸出得到的钛液和硫酸浸出渣, 钛液含 $\text{TiO}_2 > 30 \text{ g/L}$, 可进行钛、钽、钷的回收。硫酸浸出渣经洗涤后成为无害渣, 其渣量只有赤泥量的 15% 左右, 锆、钼、铌含量富集 6 倍以上, 为提取锆、钼、铌金属提供了新原料, 或作为建材原料使用。

(4) 新技术生产工艺简单, 能耗低, 原辅材料便宜易得, 产品市场需求量大, 生产环境好, 生产过程无废水废渣排放, 资源综合回收剪用率高, 对不同成分的赤泥回收利川采取有针对性的工艺及产品调整, 可获得显著的社会、经济和环保效益, 新技术具有良好应用前景, 并成为大规模工业化利川赤泥的新技术。

参考文献:

- [1] 梁柳青. 广西不同产地赤泥化学成分及物相对比分析[J]. *化工技术与开发*, 2012(6):39-40.
- LIANG L Q. Contrastive analysis of phase and percentage of red mud in different places of Guangxi[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2012(6):39-40.
- [2] 梁冬云, 洪秋阳. 某拜耳法赤泥选铁尾矿工艺矿物学研究[J]. *金属矿山*, 2011(12):151-153.
- LIANG D Y, HONG Q Y. Process mineralogy of tailings of separating iron from red mud of Bayer process[J]. *Metal Mine*, 2011(12):151-153.
- [3] 刘世丰, 刘世鸿, 曾建民. 热处理赤泥的物相及粒径和比表面积[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):169-178.
- LIU S F, LIU S H, ZENG J M, et al. Phase, particle size and specific surface area of heat-treated red mud[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):169-178.
- [4] 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.
- TENG C Y, ZHOU K G, NING L F, et al. Stepwise leaching of valuable metals from red mud using hydrochloric acid[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(1):310-315.
- [5] 李建伟, 马炎, 马挺, 等. 赤泥制备免烧砖的研究现状及技术要点探讨[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):7-10.
- LI J W, MA Y, MA T, et al. Research status and technical points of preparation of unburned brick by the red mud[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):7-10.
- [6] 薛真, 薛彦辉, 王力, 等. 拜耳法赤泥中铝铁的盐酸浸出过程研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(6):139-143.
- XUE Z, XUE Y H, WANG L, et al. Study on leaching of aluminum and iron from Bayer red mud with hydrochloric acid[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(6):139-143.
- [7] 韩东战, 尹中林. 赤泥提钛的研究现状[J]. *矿产综合利用*, 2017(3):31-37.
- HAN G Z, YIN Z L. Current research situation of recovering titanium from red mud[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(3):31-37.
- [8] 池丕华, 赵孟珊, 刘丹丹, 等. 赤泥硫酸浸出液中钪的萃取试验研究[J]. *黄金*, 2016, 37(2):56-58.
- CHI P H, ZHAO M S, LIU D D, et al. Experimental study on the extraction of scandium from the sulfuric acid leach solution of red mud[J]. *Gold*, 2016, 37(2):56-58.
- [9] 柯胜男, 侯斌, 刘锦卉, 等. 赤泥硫酸熟化浸出液中镓的萃取试验[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(26):203-206.
- KE S N, HOU B, LIU J H, et al. Experimental study on the extraction of gallium from red mud by sulfuric acid curing[J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, 16(26):203-206.
- [10] 谢营邦, 詹海鸿, 何航军, 等. 广西平果铝赤泥资源化利川扩大试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(9):30-33.
- XIE Y B, ZHAN H H, HE H J, et al. Pilot-plan test of resource utilization of red mud in Guangxi Pingguo Aluminum[J]. *Non-ferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2014(9):30-33.
- [11] 郭庆, 陈书文, 张军红, 等. 微波强化赤泥制备 Fe-Al 基絮凝剂工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):117-121.
- GUO Q, CHEN S W, ZHANG J H, et al. Study on preparation of Fe/Al-base flocculant from red mud by microwave[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):117-121.
- [12] 张孟存. 聚合硅酸硫酸铝铁的研制及其絮凝性能[J]. *水处理技术*, 2008, 34(9):61-64.
- ZHANG M C. Preparation of polysilicate aluminum ferric sulfate and its flocculating effect[J]. *Technology of Water Treatment*, 2008, 34(9):61-64.
- [13] 郑立柱, 王妮娜, 杜敏娟, 等. 聚合硅酸铝铁的制备及其在废水处理中的应用综述[J]. *化工技术与开发*, 2011, 40(9):57-59.
- ZHENG L Z, WANG N N, DU M J, et al. Preparation of polysilicate aluminium ferric and its application in wastewater treatment[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2011, 40(9):57-59.
- [14] 何耀. 一种赤泥高效资源化利川方法: CN112011691A[P]. 2020-12-01.
- HE Y. An efficient resource utilization method of red mud: CN112011691A[P]. 2020-12-01.
- [15] 何耀. 赤泥浸出洗渣槽及其使用方法: CN112143900A[P]. 2020-12-29.
- HE Y. Red mud soaked out the slag washing tank and its use method: CN112143900A[P]. 2020-12-29.