



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117585710 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 23

(21) 申请号 202311558261.0

(22) 申请日 2023.11.21

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 顾汉念 李宛研 杨雨欣 王宁

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理有限公司 11562

专利代理师 向离山

(51) Int. Cl.

C01G 23/053 (2006.01)

C01F 7/36 (2006.01)

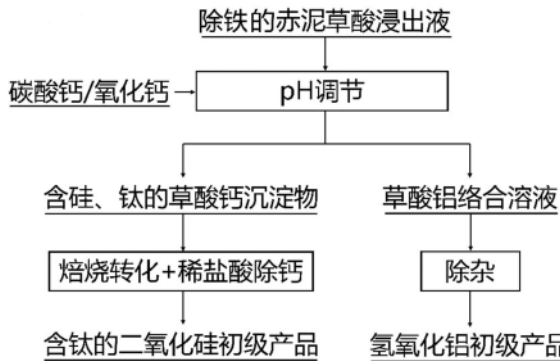
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法

(57) 摘要

本发明提出了一种从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法,属于赤泥中有价元素回收技术领域,包括以下步骤:将赤泥经草酸浸出,得到赤泥草酸浸出液,日光照射赤泥草酸浸出液至草酸亚铁沉淀完全析出,固液分离,得到除铁的赤泥草酸浸出液;加入调节剂使除铁的赤泥草酸浸出液沉淀,固液分离,得到含硅、钛的草酸钙沉淀物以及草酸铝络合溶液;含硅、钛的草酸钙沉淀物经焙烧转化和稀盐酸除钙处理后,得到含钛的二氧化硅初级产品;草酸铝络合溶液用氢氧化钠溶液进行除杂及沉淀,得到氢氧化铝初级产品,实现了从除铁的赤泥草酸浸出液中分离回收铝、硅、钛资源,硅、钛沉淀率可达94%以上,且可以获得含钛的二氧化硅和氢氧化铝初级产品。



1. 一种从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法,其特征在于,加入调节剂调节除铁的赤泥草酸浸出液的pH使其沉淀,获得含硅、钛的草酸钙沉淀物以及草酸铝络合溶液;

所述含硅、钛的草酸钙沉淀物经焙烧转化和稀盐酸除钙处理后,得到含钛的二氧化硅初级产品;

所述草酸铝络合溶液用氢氧化钠溶液进行除杂及沉淀,得到氢氧化铝初级产品;

所述调节剂为碳酸钙或氧化钙。

2. 根据权利要求1所述的从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法,其特征在于,除铁的赤泥草酸浸出液制备方法包括以下步骤:

将赤泥经草酸浸出,得到赤泥草酸浸出液,日光照射所述赤泥草酸浸出液至草酸亚铁沉淀完全析出,固液分离,得到除铁的赤泥草酸浸出液。

3. 根据权利要求1所述的从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法,其特征在于,调节所述除铁的赤泥草酸浸出液的pH至4.0-5.0。

4. 根据权利要求1所述的从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法,其特征在于,所述草酸铝络合溶液用氢氧化钠溶液进行除杂及沉淀的pH分别为6.0和10.0。

## 一种从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于赤泥中有价金属回收技术领域,尤其涉及一种从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法。

### 背景技术

[0002] 赤泥是一种氧化铝工业生产过程中产生的固体废弃物,含有铁、铝、钛、稀土等有价元素,具有综合利用的潜力。目前已有的有关赤泥中有价元素的提取、分离、利用技术,很少能够实现多元素的综合利用,成本难以过关且会造成资源的浪费。草酸浸出被报道称是溶解分离铁矿物的有效方法,草酸根离子和铁离子在溶液中会络合形成三草酸合铁酸根( $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ),经光催化反应或投加还原剂等方法促使其还原成草酸亚铁沉淀,将铁从草酸浸出液中分离出来。

[0003] 现已公开了多种使用草酸从赤泥中浸出分离铁的方法。如,中国专利(申请公布号CN102674643A)提出一种利用草酸溶液处理赤泥得到含铁草酸溶液,在紫外光或太阳光照射下发生光化学反应,可形成结晶较好的草酸亚铁沉淀。另有中国专利技术(授权公布号CN103922416B)提出用草酸溶液浸出赤泥中的铁,经膜电解或投加还原剂使所得浸出液中的草酸铁络合物还原成草酸亚铁沉淀析出,或直接中和沉淀氢氧化铁及草酸盐混合物的方法分离溶液中的铁。上述发明中提取铁后的草酸浸出液都被返回赤泥浸出工序循环使用。为实现赤泥中多元素的综合提取回收,中国专利(授权公布号CN114480860B)将赤泥用草酸溶液浸出,并分离得到含铁浸出液和含稀土浸出渣,对含稀土浸出渣进一步除杂实现选择溶出稀土元素。中国专利(授权公布号CN112941327B)采用草酸-亚硫酸钠络合选择性浸出技术,改变了赤泥中存在的钒和铁的形态,从而分离得到富铁浸出渣和含钒浸出液。总体上,已有的发明技术围绕草酸浸出赤泥较好地实现对铁的选择性分离,也有围绕稀土、钒等有价元素的浸出分离;然而赤泥中除了含有铁、稀土、钒等有价元素外,还含有铝、硅、钛等有价元素。如何从赤泥草酸浸出液中富集分离铝、硅、钛等有价元素是本领域技术人员亟需解决的技术问题。

### 发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明提出了一种从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法,使用调节剂将除铁的赤泥草酸浸出液中的铝、硅、钛元素分别在不同pH值范围内沉淀并回收,实现从除铁的赤泥草酸浸出液中选择性沉淀硅、钛和制备氢氧化铝初级产品和含钛的二氧化硅初级产品的技术目的。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供了以下技术方案:

[0006] 一种从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法,

[0007] 加入调节剂调节除铁的赤泥草酸浸出液的pH使其沉淀,获得含硅、钛的草酸钙沉淀物以及草酸铝络合溶液;

[0008] 所述含硅、钛的草酸钙沉淀物经焙烧转化和稀盐酸除钙处理后,得到含钛的二氧

化硅初级产品；

[0009] 所述草酸铝络合溶液用氢氧化钠溶液进行除杂及沉淀,得到氢氧化铝初级产品；

[0010] 所述调节剂为碳酸钙或氧化钙。

[0011] 优选的,除铁的赤泥草酸浸出液制备方法包括以下步骤：

[0012] 将赤泥经草酸浸出,得到赤泥草酸浸出液,日光照射所述赤泥草酸浸出液至草酸亚铁沉淀完全析出,固液分离,得到除铁的赤泥草酸浸出液。

[0013] 草酸浸出铁的过程中,铝、硅、钛等有价元素也同时被大量溶解在草酸浸出液中。为了回收其中的铝、硅、钛等有价元素,本发明通过添加调节剂,调节溶液pH,实现从除铁的赤泥草酸浸出液中分离回收铝、硅、钛并制备出相应的初级产品。技术效益方面,既实现了多元素的分离,又可以在一定程度上减轻草酸浸出成本高的压力,本发明实现了从除铁的赤泥草酸浸出液中分离回收铝、硅、钛资源,硅、钛沉淀率可达94%以上(沉淀率为94-99%)。

[0014] 优选的,调节所述除铁的赤泥草酸浸出液的pH至4.0-5.0。

[0015] 优选的,所述草酸铝络合溶液用氢氧化钠溶液进行除杂及沉淀的pH分别为6.0和10.0。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有如下优点和技术效果：

[0017] 本发明制备的除铁的赤泥草酸浸出液中元素浓度最高的四种依次为:铝、硅、钠和钛,其中铝、硅和钛的浓度分别为4.2g/L、3.2g/L和0.88g/L,可做为有价组分回收;再用碳酸钙或氧化钙调节溶液pH,使得硅、钛元素基本沉淀完全时,实现除铁的赤泥草酸浸出液中硅、钛和铝元素的有效分离,并降低溶液中草酸根的含量,有利于后续氢氧化铝初级产品的制备与纯化。

[0018] 基于铝、硅、钛元素在溶液中会随着pH值的升高而沉淀,铝、硅、钛元素在一定pH值范围内均会形成沉淀,且除铁的赤泥草酸浸出液中还含有大量草酸根离子,对溶液中的金属离子有强络合作用,影响其沉淀pH范围。直接升高溶液pH得到的氢氧化铝和硅胶沉淀均为无定形胶状物质,在过滤和干燥过程中混合在一起,从而导致氢氧化铝和硅胶无法有效分离。目前没有针对该体系的有价元素进行回收的报道,为解决上述技术问题,本发明利用氧化钙或碳酸钙络合除铁的赤泥草酸浸出液中的草酸根离子,形成草酸钙从溶液中分离,减少草酸根离子对金属离子沉淀的影响。通过上述步骤,溶液中的铝、硅、钛得到了选择性分离。

[0019] 本发明在草酸浸出赤泥高效分离铁的基础上,实现对除铁的赤泥草酸浸出液中的铝、硅、钛的有效分离,得到纯度高于70%的含钛的二氧化硅初级产品和纯度高于90%的氢氧化铝初级产品。

## 附图说明

[0020] 构成本申请的一部分的附图用来提供对本申请的进一步理解,本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请,并不构成对本申请的不当限定。在附图中：

[0021] 图1为本发明从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法的流程图。

## 具体实施方式

[0022] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0023] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0024] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本发明所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0025] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0026] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0027] 本发明的实施例中,所用赤泥采自贵州地区某氧化铝工厂,主要元素含量如下:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为24.97%,  $\text{SiO}_2$ 为18.33%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为16.67%,  $\text{TiO}_2$ 为3.90%,  $\text{CaO}$ 为14.45%,  $\text{Na}_2\text{O}$ 为4.58%,  $\text{K}_2\text{O}$ 为1.77%,  $\text{MgO}$ 为1.38%。对上述赤泥进行草酸浸出,日光照射至草酸亚铁沉淀完全析出,除铁的赤泥草酸浸出液的pH为0.82,铝、硅和钛的浓度分别为4.2g/L、3.2g/L和0.88g/L。

[0028] 图1为本发明从除铁的赤泥草酸浸出液中富集分离铝硅钛的方法的流程图。

[0029] 通过以下实施例对本发明的技术方案做进一步说明。

### [0030] 实施例1

[0031] 将赤泥烘干研磨后过200目筛,称取30g赤泥,加入450mL 1mol/L草酸溶液,置于恒温水浴振荡器中反应(80℃反应2h),得到赤泥草酸浸出液,过滤后日光照射3天至草酸亚铁沉淀完全析出,进行固液分离得到除铁的赤泥草酸浸出液,pH值为0.82,铝、硅和钛的浓度分别为4.2g/L、3.2g/L和0.88g/L。将所得除铁的赤泥草酸浸出液置于磁力搅拌器上匀速搅拌,用碳酸钙调节pH至4.0,硅的沉淀率为94.9%、钛的沉淀率为98.9%,经过滤后得到含硅、钛的草酸钙沉淀物,以及草酸铝络合溶液。将所得草酸铝络合溶液用氢氧化钠溶液调至pH=6.0,除去杂质元素,过滤后继续调节pH至10.0,得到氢氧化铝初级产品纯度大于90%。将所得含硅、钛的草酸钙沉淀物进行焙烧转化和稀盐酸除钙处理,得到含钛的二氧化硅初级产品(其中 $\text{SiO}_2$ 含量71%,二氧化钛含量9.4%)。

### [0032] 实施例2

[0033] 将赤泥烘干研磨后过200目筛,称取30g赤泥,加入450mL 1mol/L草酸溶液,置于恒温水浴振荡器中反应(80℃反应2h),得到赤泥草酸浸出液,过滤后日光照射3天至草酸亚铁沉淀完全析出,进行固液分离得到除铁的赤泥草酸浸出液,pH值为0.82,铝、硅和钛的浓度

分别为4.2g/L、3.2g/L和0.88g/L。将所得除铁的赤泥草酸浸出液置于磁力搅拌器上匀速搅拌,用碳酸钙调节pH至4.5,硅的沉淀率为97.9%、钛的沉淀率为99.9%,经过滤后得到含硅、钛的草酸钙沉淀物,以及草酸铝络合溶液。将所得草酸铝络合溶液用氢氧化钠溶液调至pH=6.0,除去杂质元素,过滤后继续调节pH至10.0,得到氢氧化铝初级产品。将所得含硅、钛的草酸钙沉淀物进行焙烧转化和稀盐酸除钙处理,得到含钛的二氧化硅初级产品。

#### [0034] 实施例3

[0035] 将赤泥烘干研磨后过200目筛,称取30g赤泥,加入450mL 1mol/L草酸溶液,置于恒温水浴振荡器中反应(80℃反应2h),得到赤泥草酸浸出液,过滤后日光照射3天至草酸亚铁沉淀完全析出,进行固液分离得到除铁的赤泥草酸浸出液,pH值为0.82,铝、硅和钛的浓度分别为4.2g/L、3.2g/L和0.88g/L。将所得除铁的赤泥草酸浸出液置于磁力搅拌器上匀速搅拌,用碳酸钙调节pH至5.0,硅的沉淀率为99.1%、钛的沉淀率为99.7%,经过滤后得到含硅、钛的草酸钙沉淀物,以及草酸铝络合溶液。将所得草酸铝络合溶液用氢氧化钠溶液调至pH=6.0,除去杂质元素,过滤后继续调节pH至10.0,得到氢氧化铝初级产品。将所得含硅、钛的草酸钙沉淀物进行焙烧转化和稀盐酸除钙处理,得到含钛的二氧化硅初级产品。

#### [0036] 实施例4

[0037] 将赤泥烘干研磨后过200目筛,称取30g赤泥,加入450mL 1mol/L草酸溶液,置于恒温水浴振荡器中反应(80℃反应2h),得到赤泥草酸浸出液,过滤后日光照射3天至草酸亚铁沉淀完全析出,进行固液分离得到除铁的赤泥草酸浸出液,pH值为0.82,铝、硅和钛的浓度分别为4.2g/L、3.2g/L和0.88g/L。将所得除铁的赤泥草酸浸出液置于磁力搅拌器上匀速搅拌,用氧化钙调节pH至4.0,硅的沉淀率为96.7%、钛的沉淀率为99.3%,经过滤后得到含硅、钛的草酸钙沉淀物,以及草酸铝络合溶液。将所得草酸铝络合溶液用氢氧化钠溶液调至pH=6.0,除去杂质元素,过滤后继续调节pH至10.0,得到氢氧化铝初级产品。将所得含硅、钛的草酸钙沉淀物进行焙烧转化和稀盐酸除钙处理,得到含钛的二氧化硅初级产品。

#### [0038] 实施例5

[0039] 将赤泥烘干研磨后过200目筛,称取30g赤泥,加入450mL 1mol/L草酸溶液,置于恒温水浴振荡器中反应(80℃反应2h),得到赤泥草酸浸出液,过滤后日光照射3天至草酸亚铁沉淀完全析出,进行固液分离得到除铁的赤泥草酸浸出液,pH值为0.82,铝、硅和钛的浓度分别为4.2g/L、3.2g/L和0.88g/L。将所得除铁的赤泥草酸浸出液置于磁力搅拌器上匀速搅拌,用氧化钙调节pH至4.5,硅的沉淀率为98.3%、钛的沉淀率为99.9%,经过滤后得到含硅、钛的草酸钙沉淀物,以及草酸铝络合溶液。将所得草酸铝络合溶液用氢氧化钠溶液调至pH=6.0,除去杂质元素,过滤后继续调节pH至10.0,得到氢氧化铝初级产品。将所得含硅、钛的草酸钙沉淀物进行焙烧转化和稀盐酸除钙处理,得到含钛的二氧化硅初级产品。

#### [0040] 实施例6

[0041] 将赤泥烘干研磨后过200目筛,称取30g赤泥,加入450mL 1mol/L草酸溶液,置于恒温水浴振荡器中反应(80℃反应2h),得到赤泥草酸浸出液,过滤后日光照射3天至草酸亚铁沉淀完全析出,进行固液分离得到除铁的赤泥草酸浸出液,pH值为0.82,铝、硅和钛的浓度分别为4.2g/L、3.2g/L和0.88g/L。将所得除铁的赤泥草酸浸出液置于磁力搅拌器上匀速搅拌,用氧化钙调节pH至5.0,硅的沉淀率为99.4%、钛的沉淀率为99.9%,经过滤后得到含硅、钛的草酸钙沉淀物,以及草酸铝络合溶液。将所得草酸铝络合溶液用氢氧化钠溶液调至

pH=6.0,除去杂质元素,过滤后继续调节pH至10.0,得到氢氧化铝初级产品。将所得含硅、钛的草酸钙沉淀物进行焙烧转化和稀盐酸除钙处理,得到含钛的二氧化硅初级产品。

[0042] 如果不采用本发明提出的碳酸钙/氧化钙作为pH调节剂,而选用氢氧化钠溶液直接升高赤泥草酸浸出液的pH使铝、硅、钛沉淀,进行对比的效果如下:

[0043] 对比例1

[0044] 将赤泥烘干研磨后过200目筛,称取30g赤泥,加入450mL 1mol/L草酸溶液,置于恒温水浴振荡器中反应(80℃反应2h),得到赤泥草酸浸出液,过滤后日光照射3天至草酸亚铁沉淀完全析出,进行固液分离得到除铁的赤泥草酸浸出液,pH值为0.82,铝、硅和钛的浓度分别为4.2g/L、3.2g/L和0.88g/L。将所得除铁的赤泥草酸浸出液置于磁力搅拌器上匀速搅拌,用氢氧化钠溶液调节pH至5.0(此对比比例的pH调节终点对应于实施例3),硅的沉淀率为0.2%、钛的沉淀率为12.3%,此时溶液中的硅、钛元素明显还未沉淀。

[0045] 对比例2(在对比例1基础上,继续提高溶液pH进行对比)

[0046] 将赤泥烘干研磨后过200目筛,称取30g赤泥,加入450mL 1mol/L草酸溶液,置于恒温水浴振荡器中反应(80℃反应2h),得到赤泥草酸浸出液,过滤后日光照射3天至草酸亚铁沉淀完全析出,进行固液分离得到除铁的赤泥草酸浸出液,pH值为0.82,铝、硅和钛的浓度分别为4.2g/L、3.2g/L和0.88g/L。将所得除铁的赤泥草酸浸出液置于磁力搅拌器上匀速搅拌,用氢氧化钠溶液调节pH至8.0,硅的沉淀率为99.8%、钛的沉淀率为96.1%(此对比比例的硅、钛沉淀率接近于实施例3),此时溶液中的硅、钛元素沉淀,需要将溶液pH提高至8.0,氢氧化钠溶液用量多。

[0047] 由上述对比例可见,虽然氢氧化钠同样可以沉淀除铁的赤泥草酸浸出液中的硅、钛元素,但是浸出液pH低时铝、硅、钛元素不发生沉淀,升高浸出液pH使用的氢氧化钠量较大,沉淀的pH值更高,且不具有本发明提出的有益效果,即碳酸钙/氧化钙调节pH终点在4.0-5.0间得到的硅、钛沉淀率均在94%以上。

[0048] 以上,仅为本申请较佳的具体实施方式,但本申请的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此,本申请的保护范围应该以权利要求的保护范围为准。

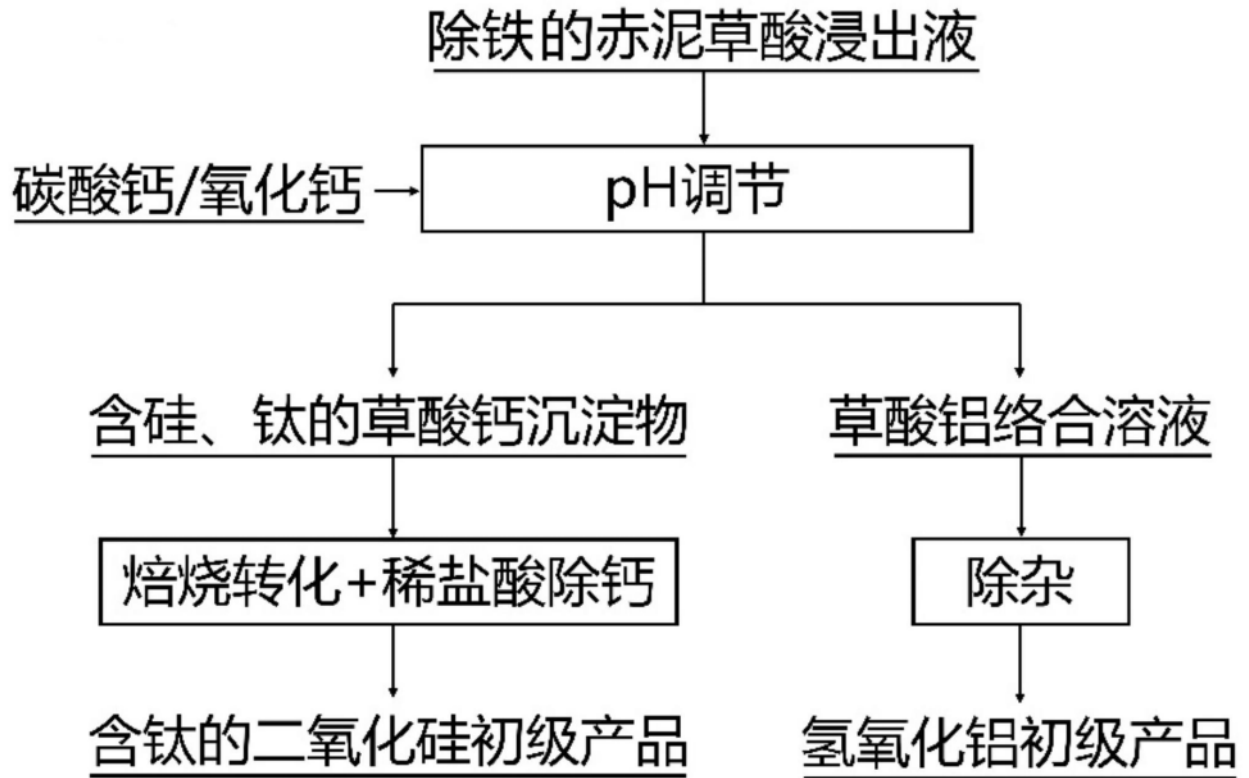


图1