

赤泥中铁的提取与回收利用研究进展

顾汉念¹, 郭腾飞^{1,2}, 马时成³, 代杨^{1,2}, 王宁¹

(¹中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵州 贵阳 550081;

²中国科学院大学, 北京 100049; ³贵州师范大学地理与环境学院, 贵州 贵阳 550001)

摘要: 赤泥是综合利用率较低的工业固体废弃物, 其资源属性受到广泛关注。赤泥中的铁资源, 具有回收利用潜力, 是国内外的研究热点。本文在概述了国内外赤泥物质组成特征的基础上, 讨论了铁元素在赤泥中的赋存状态与分布情况。系统综述了国内外赤泥中铁提取回收方法与工艺路线的研究进展, 提出将从赤泥中提取回收利用铁的方法归纳为直接物理分选法、还原-磁选法和湿法提取法。阐述了3类方法中分选、还原、提取等过程的基本原理, 并从工艺路线的适用性、反应条件的控制、铁回收提取效率以及能耗与成本等角度, 指出了不同方法存在的优点和缺点。指出成本是制约赤泥中铁回收技术取得工业推广的主要因素, 并提出在回收赤泥中铁的同时, 综合回收利用其他伴生元素是重要的发展方向。

关键词: 赤泥; 铁; 分离; 回收; 还原; 浸取

中图分类号: TF09; X758 文献标志码: A 文章编号: 1000-6613(2018)09-3599-12

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2018-0433

Review on separation, recovery, extraction and comprehensive utilization of iron from red mud

GU Hannian¹, GUO Tengfei^{1,2}, MA Shicheng³, DAI Yang^{1,2}, WANG Ning¹

(¹Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049,

China; ³School of Geographic and Environmental Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001,

Guizhou, China)

Abstract: Red mud is an industrial waste generated from alumina process with a low extend of comprehensive utilization, and it is widely considered to be a potential resource. It is of great research interest and broad significance to recover iron from red mud due to high contents and large amounts. In this paper, The common process routes and research status of the extraction and recovery of red mud at home and abroad were introduced. The basic characteristics of red mud derived at home and abroad were summarized, and the differences in iron content of chemical and mineral composition of red mud were described. Recovery methods including separation, leaching and extraction of iron from red mud can be concluded as direct physical separation, the reduction-magnetic separation and hydrometallurgy extraction method. The basic principles for separation, reduction and extraction process of three main methods were summarized, respectively. The advantages and disadvantages of different methods mentioned were pointed out in terms of feasibility, energy consumption and cost. Furthermore, how to obtain the breakthrough of iron recovery from red mud for industrial application were discussed. It was

收稿日期: 2018-03-05; 修改稿日期: 2018-04-26。

基金项目: 国家自然科学基金(41402039)及贵州省科学技术基金([2016]1155)项目。

第一作者: 顾汉念(1985—), 男, 博士, 副研究员。E-mail: guhannian@vip.gyig.ac.cn。通讯作者: 王宁, 研究员, 博士生导师, 研究方向为环境矿物学。E-mail: nwang@vip.gyig.ac.cn。

concluded that the cost for iron recovery remained the main decisive factor. At last, valorization other valuable element in red mud when recovery of iron was proposed as future research directions.

Key words: red mud; iron; separation; recovery; reduction; leaching and extraction

赤泥 (red mud, bauxite residue) 是铝土矿生产氧化铝过程中排放的一种工业固体废弃物。通常每生产 1t 氧化铝, 将产生 1.0~1.5t 的赤泥^[1]。随着全球氧化铝工业快速发展, 赤泥排放量也快速增加。近年来, 我国已成为世界第一大氧化铝生产国^[2], 2016 年国内氧化铝产量高达 6090 万吨, 据此推算我国赤泥的年排放量在 8000 万吨左右, 累计堆存量 3.5 亿吨以上。一般来说, 赤泥具有物质组成复杂、粒径细小、排放量大、碱性和放射性高等特征^[3]。尽管如此, 大部分赤泥仍属于一般工业固体废弃物^[2], 少数赤泥的 pH 大于 12.5, 属于腐蚀性危险废弃物。由于赤泥具有碱性, 其湿法排放的堆场存在安全隐患、溃坝事件时有发生, 如 2010 年 10 月匈牙利 Ajka 铝业发生溃坝事故, 不仅造成人员伤亡、经济损失, 还给当地的生态环境带来长期破坏^[4]。

与此同时, 赤泥富含铁、钛、铝、钠以及稀土、镓等稀有金属元素, 被誉为“多金属物料”、“人工矿”、“二次资源”等^[1,5-7]。赤泥中的铁长期被视为资源^[7], 具有回收利用潜力, 国内外学者开展了大量的相关研究工作。本文从赤泥中铁的提取回收利用角度, 综述国内外常用的工艺路线与研究现状, 以期对未来铁资源的规模化回收利用提供参考。

1 赤泥的物质组成特征

根据氧化铝生产工艺的不同, 赤泥可以分为拜耳法赤泥和烧结法赤泥, 两种方法都属于碱法。拜耳法 (Bayer process) 是氧化铝工业中最基本、最常用的方法^[8], 主要适用高品位铝土矿, 世界上 90% 的氧化铝是采用拜耳法生产。烧结法则主要针对中低品位铝土矿, 尤其在我国, 被广泛用于处理一水硬铝石型铝土矿^[3,7-8]。有些铝土矿经拜耳法处理后, 残余 Al_2O_3 含量较高, 常与中低品位铝土矿混合, 进行烧结法处理, 这种工艺也被称为联合法 (即拜耳法和烧结法的联合工艺), 其最终得到的赤泥常被归为烧结法赤泥。

赤泥中质量分数达到 1% 的主要化学组成包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 和 MgO 。由于原矿组成差异、工艺差异, 赤泥各化学组成的含量差别很大, 如基于拜耳法赤泥的统计表明, Fe_2O_3 的含量范围在 6.8%~71.9%, Al_2O_3 为

2.12%~33.1%, CaO 为 0.6%~47.2%^[9]。表 1 列出国内外不同产地赤泥的主要化学组成, 可以看出, 不同产地赤泥的化学组成差异较大, 总体上来说, 国外赤泥具有高铁低硅的特征, 我国赤泥具有高铁特征 (部分山东和广西赤泥除外), 其中烧结法过程中钙的添加量高, 所以烧结法赤泥具有高铁低铝特征。

赤泥中 Fe_2O_3 的平均含量为 41%^[7], 不同赤泥含铁量差异较大。 Fe_2O_3 的含量达到 30% 的赤泥常被作为提取回收铁的原料, 可称之为高铁赤泥; Fe_2O_3 含量在 30% 以下的赤泥很少单独作为提取回收铁的原料, 可称之为高铁赤泥。国外赤泥多为高铁拜耳法赤泥, Fe_2O_3 的含量一般在 30% 以上, 如澳大利亚赤泥的含铁量高达 60%。我国赤泥的化学组成尤为复杂, 根据铝土矿的类型及铁的含量分为 4 类^[2]: ①高铁-一水硬铝石型拜耳法赤泥; ②高铁-三水铝石型拜耳法赤泥; ③高铁-三水铝石型拜耳法赤泥; ④烧结法赤泥。广西平果地区的铝土矿属于一水硬铝石型高铁铝土矿, 所得赤泥为高铁-一水硬铝石型拜耳法赤泥; 中国铝业山东企业曾采用东南亚三水铝石型铝土矿, 所得赤泥为高铁-三水铝石型拜耳法赤泥。国内其余氧化铝企业所排赤泥基本都属于高铁-一水硬铝石型拜耳法赤泥, 少量为烧结法赤泥, 烧结法赤泥基本为高铁赤泥。

铁在赤泥中主要赋存矿物为赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 另外有少量的针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 和磁铁矿 (Fe_3O_4)^[7]。微观下, 赤泥中铁的分布不同于铝、硅、钙、钠等的分布^[31-32], 铝、硅、钙、钠等共生关系密切, 铁则主要分布在一些独立矿物相中。然而, 由于赤泥颗粒粒径细小, 相互之间有包覆现象, 常规的物理分选很难分离出铁矿物等含铁组分。

2 直接物理分选回收铁

物理分选包括磁选和重选, 这些分选方法不涉及化学反应和物相转变, 因此也称之为直接分选法。赤泥中的铁主要以弱磁性的赤铁矿形式存在, 直接磁选需要利用高磁场强度磁选设备, 实现赤铁矿和硅铝质杂质的分离。

2.1 高梯度磁选

SLon 立环脉动高梯度磁选机利用磁力, 结合脉动流体力和重力场, 实现弱磁性矿物的分选。该设

表1 国内外不同产地赤泥的主要化学成分(质量分数)

单位: %

| 类型与产地 | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | MgO | LOI | 其他 | 文献 |
|--------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------------------|------------------|-------|-------|-------|------|
| 拜耳法赤泥 | | | | | | | | | | | |
| 澳大利亚 | 15 | 5 | 60 | — | 5 | 16 | — | — | — | — | [10] |
| 巴西 | 20.77 | 14.37 | 31.22 | 2.49 | 4.55 | 9.87 | 0.20 | 3.92 | 12.61 | — | [11] |
| 波黑 | 14.14 | 11.53 | 48.50 | 3.96 | 5.42 | 7.50 | 0.06 | 0.05 | 7.25 | 0.61 | [12] |
| 俄罗斯 | 11.9 | 9.5 | 40.9 | 21.0 | 4.1 | 0.71 | 0.15 | 0.4 | — | 10.41 | [13] |
| 韩国 | 24.8 | 12.4 | 30.8 | 4.3 | 6.7 | 8.6 | — | — | 12.4 | — | [14] |
| 土耳其 | 19.31 | 16.37 | 37.48 | 2.28 | 5.07 | 9.83 | — | — | 7.44 | 0.29 | [15] |
| 西班牙 | 20.20 | 7.50 | 47.85 | 6.22 | 9.91 | 8.40 | 0.11 | 0.33 | — | — | [16] |
| 希腊 | 18.45 | 6.0 | 43.59 | 11.38 | 5.54 | 1.82 | — | 0.35 | 11.7 | 1.17 | [17] |
| 匈牙利 | 10-15 | 10-15 | 40-45 | 6-10 | 4-5 | 5-6 | — | 0.5-1 | — | — | [18] |
| 伊朗 | 17.25 | 19.29 | 28.78 | 21.35 | 7.36 | 1.79 | 0.63 | 1.75 | 14.1 | — | [19] |
| 意大利 | 20.00 | 11.60 | 35.20 | 6.70 | 9.20 | 7.50 | — | 0.40 | 7.30 | 2.10 | [20] |
| 印度 | 10.44 | 16.40 | 42.70 | 2.85 | 6.44 | 3.72 | 0.05 | 1.56 | 15.30 | 0.02 | [21] |
| 中国贵州遵义 | 19.37 | 21.46 | 18.69 | 19.80 | 6.21 | 8.41 | 3.29 | 0.70 | — | — | [22] |
| 中国河南中州 | 23.32 | 20.38 | 16.70 | 11.40 | 5.15 | 7.38 | 0.63 | 0.69 | 14.35 | — | [23] |
| 中国河南郑州 | 24.50 | 20.38 | 9.48 | 12.86 | 2.92 | 11.46 | 0.88 | 1.00 | 15.40 | 0.67 | [24] |
| 中国广西平果 | 18.49 | 8.35 | 31.26 | 18.05 | 6.18 | 3.23 | 0.20 | 0.72 | 9.80 | 3.72 | [25] |
| 中国山西阳泉 | 23.4 | 19.1 | 15.7 | 13.3 | 4.4 | 9.4 | — | 1.3 | 5.9 | — | [26] |
| 中国山东淄博 | 22.38 | 8.88 | 47.39 | 0.86 | 7.33 | 12.76 | 0.05 | 0.00 | — | 0.35 | [27] |
| 烧结法赤泥 | | | | | | | | | | | |
| 中国贵州 | 7.37 | 20.61 | 9.22 | 37.52 | 4.02 | 4.84 | 1.10 | 1.39 | 14.60 | — | [3] |
| 中国河南 | 6.96 | 21.28 | 12.29 | 39.82 | 3.39 | 2.41 | 0.76 | 1.73 | 11.2 | — | [28] |
| 中国山西 | 9.18 | 18.10 | 4.66 | 38.09 | 6.72 | 4.00 | — | — | 12.32 | 0.17 | [29] |
| 中国山东 | 6.27 | 17.18 | 12.32 | 37.52 | 3.27 | 2.75 | 0.46 | 1.15 | 17.76 | 0.49 | [30] |

备分选细粒弱磁性矿物具有良好的选矿性能, 广泛应用于氧化铁矿、钛铁矿等弱磁性矿石的选矿^[33]。赤泥中的赤铁矿具有弱磁性, SLon型立环脉动高梯度磁选机在分选赤泥中铁组分的研究和实践中有着较好的效果。管建红^[34]针对赤泥组分复杂、粒度细的特点, 采用SLon型立环脉动高梯度磁选机回收赤泥中的铁, 经小型试验和半工业性试验, 获得的铁精矿含总铁54.70%, 回收率35.36%, 含铁组分可作高炉炼铁原料。徐淑安等^[35]对云南某拜耳法赤泥进行选择性的疏水絮凝, 实现细粒弱磁性矿物选择性絮凝成颗粒较大且磁性较强的絮团, 进而采用湿式SLon高梯度磁选机进行分选, 得到精矿铁品位为40.65%, 回收率为50.93%。

另一种高梯度磁选方法是超导高梯度磁分离(HGSMS)系统, 该系统是利用设备提供的超强磁场对弱磁性组分进行分选。超导高梯度磁选的成本在工业应用上被认为是可行的^[36]。对含铁(Fe₂O₃)为29.79%和58.74%赤泥的磁选实验表明, HGSMS对含铁29.79%赤泥的分选效果更好, 得到富铁组分

和贫铁组分含铁量分别为45%和14%^[37]。

2.2 重选

赤泥的颗粒粒径细小、微细粒含量高是其特征之一^[38-40], 颗粒之间存在包覆现象, 使得物理分选效果差。尤其是对于重选, 大颗粒的轻组分和小颗粒的重组分在分选时较难分开。因此, 分级处理是赤泥重选的重要环节。刘培坤等^[38]实现了全重选法回收赤泥中的铁, 即采用两级水流旋流器和悬振锥面选矿机组合, 进行粒径分级和重选的方式富集铁。结果表明, 进料品位为26.75%的赤泥经分级和重选后, 可获得品位为48.83%的铁精矿。

重选工艺不用高强度的磁选设备, 但其之前的分级处理, 同样增加了处理流程。总体上, 物理分选方法流程简单, 易于操作, 作业成本低, 缺点是铁回收率不足55%, 所得含铁组分(铁精矿)中铁的含量仍然较低。

3 还原-磁选回收铁

还原焙烧是指通过添加还原剂, 焙烧处理使赤

泥中的赤铁矿发生还原反应，转变为磁性较强的磁铁矿或单质铁。随后容易通过一般性的磁选富集回收铁。还原熔分是将还原剂与赤泥通过高温熔融，获得金属铁块。还原剂的选择不仅关系到赤泥中铁的还原转化效率、反应温度和反应时间，还涉及运行成本和环境问题。本文将常用的还原剂分为煤系还原剂、气体还原剂、生物质还原剂和黄铁矿等。

3.1 煤系还原剂

已有研究报道中，常用的煤系还原剂包括有碳粉、烟煤、低灰煤、石墨粉、焦炭等。在赤泥中添加 18% 的碳粉作为还原剂，并添加 6% 碳酸盐作为添加剂，进行混合制块，经焙烧还原-水浸-磨矿-磁选后处理，在优化条件下（1300℃），所得精矿中总铁含量 88.77%，回收率 81.40%，铁的金属化率达到 97.69%，可用作海绵铁做炼钢材料^[41]。LI 等^[42]报道的工艺中省去了制块工艺，但进行了两次焙烧：将赤泥、碳粉（20%）和添加剂（苏打粉、石灰）混匀磨细，先进行 800℃ 的预加热，随后在 600℃ 下再次焙烧，由于焙烧温度低，赤铁矿的还原产物主要为磁铁矿，后经水浸-磨矿-磁选处理，最终得到精矿含铁量为 61.78%。上述两个工艺均是在回收铝的同时考察铁的回收情况，LIU 等^[43]的报道只考虑铁的还原效果，未进行制块，赤泥与配料混匀后在 700℃ 低温下焙烧还原，当还原剂的用量提高到 50% 时，同样可以较好回收赤泥中的铁，在优化条件下，铁的回收率和总铁品位分别可达 91% 和 60%。一般认为，还原过程中配碳量越大，还原速度则越快，还原时间越短，但还原剂用量并非越多越好。还原剂的过量使用，一方面是对资源和能源的浪费；另一方面提高了赤泥中杂质的活性，降低铁精矿纯度^[44]。

除了碳粉外，煤也被广泛用于赤泥中铁的还原剂。ZHU 等^[45]的报道中先将赤泥与添加剂（8% 的 Na₂CO₃）混合造粒，干燥后再加入还原剂烟煤（soft coal），在 1050℃ 下焙烧 80min，随后将焙烧产物磨

细、磁选回收其中的铁，铁精矿回收率和品位分别可达 95.76% 和 90.87%，还原焙烧金属化率达到 94.28%。铁的氧化物在还原成 FeO 时，易与 SiO₂、Al₂O₃ 生成 2FeO·SiO₂ 和 FeO·Al₂O₃ 等难还原的复杂低熔点化合物，降低了 FeO 还原活性。为此，黄柱成等^[46]提出了预焙烧处理，即将赤泥与添加剂（3% 的 Na₂CO₃ 和 3% 的 CaF₂）制块后，在 900℃ 下预焙烧 10min，再加入煤粉在 1250℃ 下焙烧 15min；还原焙烧后赤泥中铁的金属化率可达 92.79%，经后续磨矿、磁选，可得到品位 89.57% 的海绵铁。LIU 等^[47]以含碳量 92.9% 的低灰煤焦（low ash coal char）为还原剂，惰性气体下焙烧后水浸回收 Na、Al，并在残渣中磁选回收铁。

还原焙烧的过程往往需要一定量的添加剂，添加剂主要包括有镁盐、钙盐、钠盐和复盐，起到助熔作用，同时提高碳还原效率^[48]。如在采用焦炭作为还原剂的工艺中，不使用添加剂时，所得铁精矿品位为 85.66%，回收率为 91.86%；使用添加剂时，所得铁精矿品位和回收率分别升高至为 91.23% 和 93.13%^[44]。表 2 列出上述几种还原焙烧工艺，赤泥中铁的反应条件及回收效率。总体上，还原焙烧过程属于传统的碳热还原过程，是处理难选铁矿石的方法之一。因此，该工艺用来处理高铁赤泥具有一定的优势，若是处理低铁赤泥，应考虑赤泥中伴生资源的综合回收，否则成本难以过关。

SAMOUHOS 等^[49]提出采用微波加热方式，添加 30% 的褐煤（含固定碳 30.15%）还原赤泥的含铁成分，磁选后得到铁的金属化率达到 69.3%，而加热时间比传统方式少近 40%。此外，热等离子体加热也被用于赤泥中铁的还原^[50-51]：石墨粉、白云石和含铁为 47.49% 的赤泥混合，加热处理后，71% 的铁被回收成生铁^[50]；以焦炭（含固定碳 86.74%）为还原剂时，铁的回收率达到 79.52%^[51]。上述用于赤泥中铁还原的新型加热方式报道并不多，虽然在加

表 2 煤系还原剂还原焙烧赤泥中铁的主要条件

| 还原剂/添加剂 | 主要工艺及反应条件 | 赤泥中铁 (Fe ₂ O ₃ , 质量分数) /% | 精矿中铁 (Fe ₂ O ₃ , 质量分数) /% | 文献 |
|---|-----------------------------|--|--|------|
| 碳粉(18%)/碳酸钙+碳酸镁(6%) | 混合、制块、焙烧还原 (1300℃, 110 min) | 27.93 | 88.77 | [41] |
| 碳(20%)/苏打粉+石灰 | 混合、造粒、预焙烧、焙烧 (600℃, 20min) | 32.52 | 61.78 | [42] |
| 碳(50%)/添加剂(4%) | 混合、焙烧 (700℃, 2h) | 25.51 | 60 | [43] |
| 烟煤(2 : 1)/ Na ₂ CO ₃ (8%) | 混合、造粒、加入煤粉焙烧 (1250℃, 3h) | 50.6 | 90.87 | [45] |
| 煤粉(2 : 1)/ Na ₂ CO ₃ (3%) + CaF ₂ (3%) | 混合、造粒、预焙烧、还原 (1250℃, 3h) | 40.71 | 89.57 | [46] |
| 焦炭(11%)/无添加剂 | 混合、焙烧 (1250℃, 60min) | 37.1 | 85.66 | [44] |
| 焦炭(11%)/添加剂(5%) | 混合、焙烧 (1250℃, 60min) | 37.1 | 91.23 | [44] |

热速率、反应时间上有优势，但是其能耗等方面需要进一步考察。

RASPOPOV 等^[52]的工作中未提到使用添加剂，同样以碳粉作为还原剂，实验温度高达 1200~1500℃，得到的则是生铁。这种通过高温熔炼、直接将铁的氧化物还原成生铁的工艺也被称之为还原熔分 (reduction and smelting separation)，自然熔分可直接得到生铁块，其中小颗粒仍然需要磨细、磁选^[53]。事实上，还原熔分工艺过程也使用添加剂，除了助熔作用外，添加剂还有助于熔分^[54]，如采用无烟煤为还原剂、CaF₂为添加剂。随着时间变化，在 1400℃ 下含碳球团表面出现部分熔化，铁珠随后聚集、长大 (图 1)，由于表面张力较大，熔分渣呈中空的球形，持续 12min 可实现渣铁分离^[54]。有类似的报道以石灰为添加剂，在 1400℃ 保温 30min 实现生铁块的分离^[55]。BORRA 等^[53]以石墨粉为还原剂，硅灰石粉为助熔添加剂，氩气氛围下通过还原熔炼工艺回收赤泥中铁，在 1500℃ 的条件下高温熔炼球粒，85% 的铁以熔核 (铁块) 的形式被直接回收 (图 2)。还原熔分工艺的反应温度比较高，对设备、反应氛围均有较高要求，同时能耗较高，优点是铁的分选效果好。

无论是还原焙烧过程，还是还原熔分过程，在煤系还原剂体系，赤泥中的赤铁矿和碳质成分发生氧化还原反应，生成的一氧化碳以及二氧化碳和碳生成的一氧化碳，也与铁的氧化物进行进一步的反



图 1 赤泥含碳球团随还原时间的变化^[54]

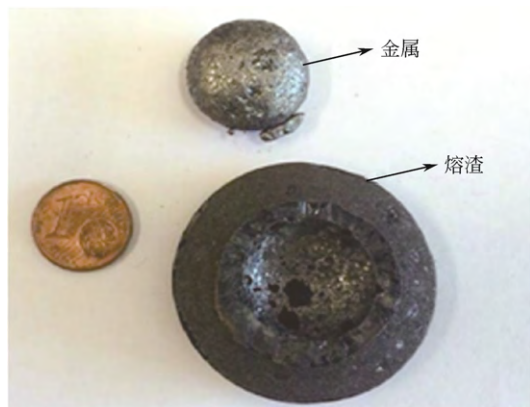
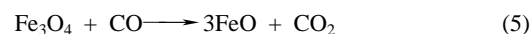
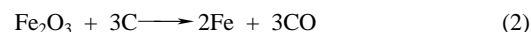
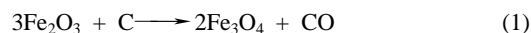


图 2 高温熔炼还原得到的铁块产物及残渣^[53]

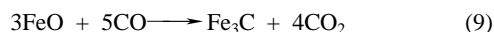
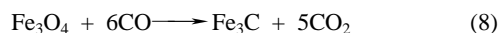
应，其中主要的反应机理如式(1)~式(7)所示^[56]。



如前所述，赤泥中铁的含量差别较大，含铁矿物的类型也不完全相同，另外，各个研究工作中煤系还原剂中有效碳和杂质的含量也不尽相同。因此，很难从还原剂的使用量和反应温度等因素，单独比较不同体系中铁的还原和分离效果。然而，基于不同煤系还原剂的已有研究工作，对于从赤泥中还原分离铁仍具有重要的理论价值。

3.2 气体还原剂

还原焙烧与还原熔分技术是典型的火法冶金工艺，高温高耗能，煤系还原剂属于不可再生资源，还会导致废气的排放。有研究在 700~1000℃ 的温度下，使用纯 H₂ 或 CO 还原赤泥中的铁氧化物，提出还原顺序是 Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe 的逐级转变^[57]。类似的报道表明，在 H₂ 和 CO 氛围下，低于 800℃ 时赤泥中含铁物相的转变情况类似；800℃ 时 Fe₃O₄ 消失，同时金属 Fe 出现。高于 800℃ 以后，随着温度的继续升高，H₂ 氛围下赤泥中 Fe₃O₄ 和 FeO 逐渐转变为金属 Fe，而即使在 1100℃ 下 CO 的还原残渣中仍有 FeO^[58]。因此，将氧化态的铁还原成单质铁，在高温阶段 H₂ 比 CO 有更好的还原效果。GOSTU 等^[59]通过实验指出，CO (与 CO₂、N₂ 混合气) 和赤泥中铁反应，除了发生式(4)、式(5)的反应，还会发生式(8)、式(9)的反应，最终还可以产生 Fe₃C 相。Fe₃C 具有铁磁性，对于后续分选并无危害，其生成可能取决于还原气体的还原性和气氛中碳的量。如甲烷与赤泥中铁氧化物的反应产物中就有 Fe₃C 产生^[21]，而过量的甲醇蒸汽未能将铁氧化物还原成 Fe₃C^[60]。



吴龙等^[61]在 800~1000℃ 下，通过氢气还原拜耳法赤泥，对铁氧化物还原动力学模型进行了计算分析：在 1000℃ 条件下 70min 时的还原率高达 99% 以上，还原过程中赤泥颗粒间未发生烧结，有利于铁元素与其他杂质元素分离。最近，SAMOUHOS 等^[17]采用氢气作为还原剂，在 480℃ 的较低温度下

将赤铁矿转变为磁铁矿，最高有 87% 的赤铁矿可转变为磁铁矿，经湿法磁选后，所得磁选组分中含有 54% 的磁铁矿，磁选组分可以作为生铁行业的原料。总体上，使用气体还原剂过程中，不需要将赤泥进行造粒、制块，可直接将气体与赤泥粉体进行反应。气体还原剂在高温下的反应彻底，低温下也可以得到磁铁矿组分，氢气的反应产物对环境友好。

3.3 生物质还原剂

生物质由纤维素、半纤维素、木质素等构成，其主要组成元素为 C、H、O、N、S 和少量灰分。通过热化学转换技术（生物质气化和生物质热解）可以将生物质转换为具有还原性质的固体产物（木炭）、液体产物（焦油）和气体产物（CO、H₂、CH₄等）^[62]。生物质与煤、煤气等传统还原剂相比，新陈代谢速度快，属于可再生资源，生物质挥发分高，含硫量和灰分都比煤少，其合理利用对于环境保护有益。此外生物质原料的市场价格低，具有竞争力。

有报道以生物质代替煤还原赤泥中赤铁矿。XIANG 等^[63]以煤、木炭、锯末、甘蔗渣等为还原剂，在 350℃ 的低温下将赤泥中的赤铁矿还原为磁铁矿，还原后的赤泥经磁选回收铁。研究发现，锯末和甘蔗渣的还原效果好于煤和木炭，还原剂的用量是关键影响因素。通过生物质和烟煤还原拜耳法赤泥中铁，对比研究结果表明，添加 20% 的松木锯末作为还原剂，在 600℃ 左右完全磁化还原高铁拜耳法赤泥（含 37.98% 的 Fe₂O₃），松木锯末比相同用量烟煤所用的温度低、还原时间短而且还原效果好^[64]。图 3 给出在不同还原温度下，反应时间为 30min 时，二者对赤泥磁化效果对比。可以看出，生物质代替煤还原法赤泥中的赤铁矿，反应温度要低于煤系还原剂，具有较好的发展前景。然而，生物质反应过程是在惰性气体氛围下进行，在反应条

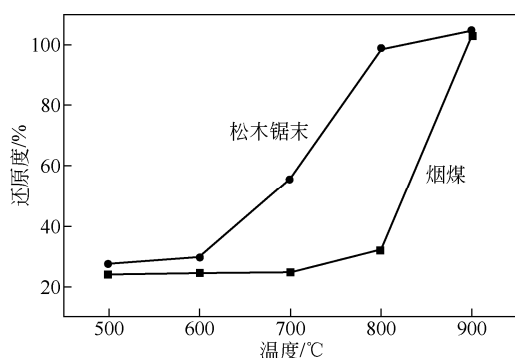


图 3 还原温度对赤泥磁化效果的影响^[64]

件的控制方面要求高。

3.4 黄铁矿还原剂

黄铁矿可以将赤铁矿还原为磁铁矿，反应温度取决于二者的接触程度^[65]。黄铁矿来源广泛，价格低廉，常用作工业还原剂。LIU 等^[66]提出用黄铁矿作为赤泥中铁的还原剂，0.74g 黄铁矿和 30g 赤泥（含 13.2% 的 Fe₂O₃）混合，在氮气氛围中 600℃ 反应 30min 后磁选，得到 4.5g 的 52.7% 的铁精矿。目前，以黄铁矿作为还原剂回收赤泥中铁的报道较少，其优势在于黄铁矿的用量相对较少。

4 湿法分离提取铁

目前，湿法提取赤泥中铁的相关研究报道相对较少。由于赤泥的高碱性，采用酸提取过程中，要消耗大量的酸用于中和赤泥。已有的研究工作主要采用盐酸、硫酸，个别研究采用磷酸、硝酸；此外，草酸提取赤泥中铁的研究工作在湿法提取研究中占有较大比例。

4.1 无机酸

常温下，赤铁矿是不溶于盐酸等无机酸的，因此，反应需要采用浓酸在加热条件下进行。酸浸温度和酸浓度的影响最大，选用 10mol/L 的盐酸，浸取温度 80℃、150min 后铁的浸出率为 95.1%^[67]。盐酸法得到的铁铝氯化物混合物，直接用以制备水处理行业中的絮凝剂或混凝剂，流程简单快捷。硫酸法浸取条件下，反应温度（50~110℃）也是重要的影响因素，20g 赤泥用 300mL 20%（体积分数）的硫酸浸出时，在 90℃ 以上铁的浸出速率与浸出率明显较高^[68]。焙烧处理后可以去除赤泥中的部分组分，并使赤泥中的含水矿物脱水发生相转变，减少酸的消耗。6mol/L 硫酸用于经 600℃ 处理焙烧后的赤泥，最终铁的浸出率达到 97.46%^[69]。

PEPPER 等^[70]系统研究了硝酸、盐酸、硫酸和磷酸 4 种无机酸对赤泥中铁的溶出情况（图 4）。4 种酸（5mol/L，24h）对赤泥中铁的提取率顺序是：磷酸 > 盐酸 > 硫酸 > 硝酸；而浸取 7 天后（5mol/L，RT），对铁的溶解率顺序是：硫酸 > 磷酸 > 盐酸 > 硝酸。除了氢离子浓度和反应温度外，随着反应时间的变化，酸的类型对铁溶出率有影响，这主要由于酸根离子类型决定了铁离子的结合稳定性。可以看出，赤泥中铁在不同无机酸中的溶出行为较为复杂。虽然湿法提取的能耗比还原-磁选法要低，但铁在酸中的溶出时间长、溶出率低，还需要进行后续与 Al、Ti 分离净化操作。

4.2 有机酸

有机酸中，草酸对三价铁有较好的提取效果，因为草酸的高酸性、强络合作用和强还原性^[71]。YU

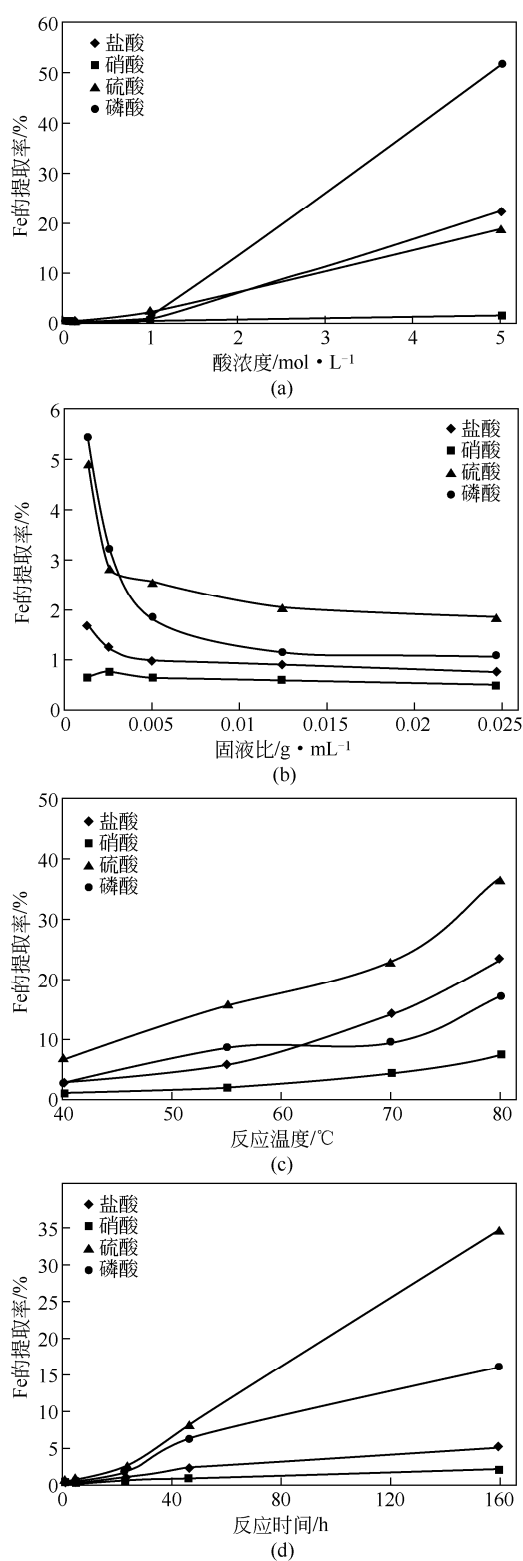


图4 不同实验条件下4种无机酸对赤泥中铁的提取情况
(修改自文献[70])

等^[72]报道了用草酸作为浸出剂提取拜耳法赤泥中的铁：赤泥在 1mol/L 草酸溶液中 75 $^{\circ}\text{C}$ 下水浴浸出 2h，优化条件下铁的浸出率可达到 96%，浸出后赤泥中氧化铁的含量由 17.6% 降低至小于 1%，所得草酸铁溶液在紫外光照催化作用下，1h 内浸出液中 90% 以上的草酸铁转变成草酸亚铁沉淀。草酸铁溶液在自然光照条件下，也会转变出草酸亚铁沉淀，但是效率较低，需要几天的时间^[73]。对草酸浸出液进行紫外光照射，将草酸铁还原成草酸亚铁沉淀，还可以实现草酸溶液循环再利用^[74-75]。YANG 等^[74]采用盐酸预处理赤泥，然后用草酸和硫酸混合液提取铁，铁的提取率达到 94.15%，同时提出使用铁屑还原草酸铁溶液，草酸亚铁沉淀则转变成 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，得到草酸可以循环利用。随后的工作中，提出采用 CaCO_3 调节溶液 pH，使 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 沉淀并转变为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，最终既可以得到高纯度的产品 (98.44% 的 Fe_2O_3)，又实现草酸的循环利用^[75]。

5 结语与展望

赤泥中铁的含量差异较大，高铁赤泥中的铁具有回收利用潜力，从赤泥废渣中分离提取铁资源，具有重要意义。直接物理分选法流程简单，易于操作，成本低，但总体上铁回收率不足 55%，所得精矿品位低，可以作为初选的方法。还原-磁选法中煤基还原剂的应用是目前研究热点，还原熔分技术比还原焙烧工艺对铁的分选效率高，但存在能耗高，设备要求高等问题。采用气体还原剂与生物质还原剂回收赤泥中铁是重要的研究方向，有着各自的优势，如氢气还原的副产物环保，生物质还原剂的反应温度低。湿法提取法过程反应温和，铁的提取率高，但后续铁与其他金属分离会增加成本；草酸对赤泥中铁的选择性好，可以用于高铁赤泥，是一种有前途的工艺路线。

总体上已有研究工作与实践受经济成本的制约，此外赤泥中铁含量与赋存状态有差异，使得目前很少有工业化推广应用的。对于含铁量高的赤泥，还原-磁选法应用性强；另外，在铁的回收利用实践中，应考虑综合回收利用其它伴生元素，以降低经济成本。

参考文献

- [1] DENG B, LI G, LUO J, et al. Enrichment of Sc_2O_3 and TiO_2 from bauxite ore residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 331:71-80.
- [2] LIU W, CHEN X, LI W, et al. Environmental assessment,

- management and utilization of red mud in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84: 606-610.
- [3] GU H, WANG N, LIU S. Radiological restrictions of using red mud as building material additive [J]. *Waste Management & Research*, 2012, 30(9): 961-965.
- [4] GELENCSĖR A, KOVÁTS N, TURÓCZI B, et al. The red mud accident in Ajka (Hungary): characterization and potential health effects of fugitive dust[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45: 1608-1615.
- [5] 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: 365-386.
- [6] DEADY ÉA, MOUCHOS E, GOODENOUGH K, et al. A review of the potential for rare-earth element resources from European red muds: examples from Seydişehir, Turkey and Parnassus-Giona, Greece[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 80(1): 43-61.
- [7] KLAUBER C, GRÄFE M, POWER G. Bauxite residue issues II. Options for residue utilization[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108: 11-32.
- [8] LIU Y, LIN C, WU Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer process and bauxite calcination method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146: 255-261.
- [9] GRÄFE M, POWER G, KLAUBER C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108: 60-79.
- [10] HUANG W, WANG S, ZHU Z, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158: 35-42.
- [11] MERCURY J M R, CABRAL A A, PAIVA A E M, et al. Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 104: 635-643.
- [12] CABLIK V. Characterization and applications of red mud from bauxite processing[J]. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 2007, 23: 27-38.
- [13] TEREKHOVA M V, GORICHEV I G, LAINER Y A, et al. Adsorption of dichromate ions on the red mud surface[J]. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2014(7): 512-515.
- [14] PARK H S, PARK J H. Vitrification of red mud with mine wastes through melting and granulation process—preparation of glass ball[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, 475: 129-135.
- [15] AKINCI A, ARTIR R. Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud[J]. *Materials Characterization*, 2008, 59: 417-421.
- [16] PASCUAL J, CORPAS F, LÓPEZ-BECEIRO J, et al. Thermal characterization of a Spanish red mud[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 96(2): 407-412.
- [17] SAMOUHOS M, TAXIARCHOU M, PILATOS G, et al. Controlled reduction of red mud by H₂ followed by magnetic separation[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 105: 36-43.
- [18] UZINGER N, ANTON Á D, ÖTVÖS K, et al. Results of the clean-up operation to reduce pollution on flooded agricultural fields after the red mud spill in Hungary[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22: 9849-9857.
- [19] ABBASI S M, RASHIDI A, GHORBANI A, et al. Synthesis, processing, characterization, and applications of red mud/carbon nanotube composites[J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 16738-16743.
- [20] SGLAVO V M, CAMPOSTRINI R, MAURINA S, et al. Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 1: thermal behaviour[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 235-244.
- [21] BALAKRISHNAN M, BATRA V S, HARGREAVES J S J, et al. Hydrogen production from methane in the presence of red mud-making mud magnetic[J]. *Green Chemistry*, 2009, 11: 42-47.
- [22] PEI D, LI Y, CANG D. Na⁺-solidification behavior of SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO (10wt%) ceramics prepared from red mud[J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 16936-16942.
- [23] LIU S, GUAN X, ZHANG S, et al. Sintered Bayer red mud based ceramic bricks: microstructure evolution and alkalis immobilization mechanism[J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 13004-13008.
- [24] YE N, CHEN Y, YANG J, et al. Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 101: 123-130.
- [25] GUO Y, ZHAO Q, YAN K, et al. Novel process for alumina extraction *via* the coupling treatment of coal gangue and bauxite red mud[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 4518-4521.
- [26] QIN S, WU B. Reducing the radiation dose of red mud to environmentally acceptable levels as an example of novel ceramic materials[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13: 2423-2427.
- [27] YE J, CONG X, ZHANG P, et al. Preparation of a new granular acid-activated neutralized red mud and evaluation of its performance for phosphate adsorption[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(12): 3324-3331.
- [28] LIU S, GUAN X, ZHANG S, et al. Sintering red mud based imitative ceramic bricks with CO₂ emissions below zero[J]. *Materials Letters*, 2017, 191: 222-224.
- [29] 王克勤, 李爱秀, 邓海霞, 等. 山西氧化铝赤泥的物化性质[J]. *轻金属*, 2012(4): 25-28.
- WANG K Q, LI A X, DENG H X, et al. Physicochemical properties of red mud in Shanxi[J]. *Light Metals*, 2012(4): 25-28.
- [30] ZHANG N, SUN H, LIU X, et al. Early-age characteristics of red mud-coal gangue cementitious material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 927-932.
- [31] GU H, WANG N, YANG Y, et al. Features of distribution of uranium and thorium in red mud[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2017, 53(1): 110-120.
- [32] BOLANZ R M, KIEFER S, GÖTTLICHER J, et al. Hematite (α -Fe₂O₃)—A potential Ce⁴⁺ carrier in red mud[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 622/623: 849-860.
- [33] 熊大和. SLon-2000立环脉动高梯度磁选机的研制[J]. *金属矿山*, 1995(6): 32-34.
- XIONG D H. The development of SLon-2000 vertical ring and pulsating high gradient magnetic separator[J]. *Metal Mine*, 1995(6): 32-34.
- [34] 管建红. 采用脉动高梯度磁选机回收赤泥中铁的试验研究[J]. *江西有色金属*, 2000, 14(4): 15-18.
- GUAN J H. Study on recovering Fe from red mud with SLon vertical ring and pulsating high gradient magnetic separator[J]. *Jiangxi Nonferrous Metals*, 2000, 14(4): 15-18.
- [35] 徐淑安, 邵延海, 熊述清, 等. 疏水团聚-磁选法回收赤泥中微细粒铁矿试验[J]. *矿产综合利用*, 2015(6): 62-66.
- XU S A, SHAO Y H, XIONG S Q, et al. Experimental study on magnetic separation of hematite and limonite fines using magnetic

- seeding with selective hydrophobic flocculation from red mud[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2015(6): 62-66.
- [36] OHARA T, KUMAKURA H, WADA H. Magnetic separation using superconducting magnets[J]. *Physica C*, 2001, 357-360: 1272-1280.
- [37] LI Y, WANG J, WANG X, et al. Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation[J]. *Physica C*, 2011, 471(3/4): 91-96.
- [38] 刘培坤, 姜兰越, 杨兴华, 等. 全重选法赤泥选铁富集性能试验研究[J]. *轻金属*, 2017(6): 22-27.
- LIU P K, JIANG L Y, YANG X H, et al. Separation performance study of recovering iron from red mud by gravity separation method[J]. *Light Metals*, 2017(6): 22-27.
- [39] 顾汉念, 王宁, 刘世荣, 等. 烧结法赤泥的物质组成与颗粒特征研究[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2): 312-317.
- GU H N, WANG N, LIU S R, et al. Study on material composition and particles characteristics of red mud from the sintering alumina process[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2): 312-317.
- [40] 葛琦, 王恒, 满毅, 等. 粒度对赤泥直接还原动力学的影响[J]. *化工进展*, 2014, 33(12): 3215-3220.
- GE Q, WANG H, MAN Y, et al. Effect of particle size on kinetics of direct reduction of red mud[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(12): 3215-3220.
- [41] LIU W, YANG J, XIAO B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161: 474-478.
- [42] LI X, XIAO W, LIU W, et al. 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: 1342-1347.
- [43] LIU Y, ZUO K, YANG G, et al. Recovery of ferric oxide from Bayer red mud by reduction roasting-magnetic separation process[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Mater. Sci. Ed)*, 2016, 31(2): 404-407.
- [44] 贾岩, 倪文, 王中杰, 等. 拜耳法赤泥深度还原提铁实验[J]. *北京科技大学学报*, 2011, 33(9): 1059-1064.
- JIA Y, NI W, WANG Z J, et al. Deep reduction experiments of Bayer red mud for iron recovery[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011, 33(9): 1059-1064.
- [45] ZHU D, CHUN T, PAN J, et al. Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt[J]. *Journal of Iron & Steel Research International*, 2012, 19(8): 1-5.
- [46] 黄柱成, 蔡凌波, 张元波, 等. Na_2CO_3 和 CaF_2 强化赤泥铁氧化物还原研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2010, 41(3): 838-844.
- HUANG Z C, CAI L B, ZHANG Y B, et al. Reduction of iron oxides of red mud reinforced by Na_2CO_3 and CaF_2 [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2010, 41(3): 838-844.
- [47] LIU W, SUN S, ZHANG L, et al. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 39: 213-218.
- [48] LIU Z, LI H. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud: a review[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 155: 29-43.
- [49] SAMOUHOS M, TAXIARCHOU M, TSAKIRIDIS P E, et al. Greek "red mud" residue: a study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254/255: 193-205.
- [50] JAYASANKAR K, RAY P K, CHAUBEY A K, et al. Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2012, 19(8): 679-684.
- [51] RATH S S, PANY A, JAYASANKAR K, et al. Statistical modeling studies of iron recovery from red mud using thermal plasma[J]. *Plasma Science and Technology*, 2013, 15(5): 459-464.
- [52] RASPOPOV N A, KORNEEV V P, AVERIN V V, et al. Reduction of iron oxides during the pyrometallurgical processing of red mud[J]. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, 1: 33-37.
- [53] BORRA C R, BLANPAIN B, PONTIKES Y, et al. Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2016, 2(1): 28-37.
- [54] 王洪, 王静松, 刘江, 等. 基于直接还原熔分的高铁赤泥综合利用试验研究[J]. *轻金属*, 2013(1): 19-22.
- WANG H, WANG J S, LIU J, et al. Experimental research on comprehensive utilization of the high iron red mud based on direct reduction and melting by RHF iron bead technology[J]. *Light Metals*, 2013(1): 19-22.
- [55] GUO Y, GAO J, XU H, et al. Nuggets production by direct reduction of high iron red mud[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2013, 20: 24-27.
- [56] LIU Y, NAIDU R. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals[J]. *Waste Management*, 2014, 34: 266-2673.
- [57] 郝以党, 吴龙, 沈平, 等. 拜耳法赤泥精细还原实验研究[J]. *环境工程*, 2015(1): 105-108.
- HAO Y D, WU L, SHEN P, et al. Precise reduction experiment study of Bayer red mud[J]. *Environmental Engineering*, 2015(1): 105-108.
- [58] MAN Y, FENG J. Effect of gas composition on reduction behavior in red mud and iron ore pellets[J]. *Powder Technology*, 2016, 301: 674-678.
- [59] GOSTU S, MISHRA B, MARTINS G P. Low temperature reduction of hematite in red-mud to magnetite[M]//*Light Metals*. Berlin: Springer, 2017: 67-73.
- [60] GU H, HARGREAVES J S J, MCFARLANE A R, et al. The carbon deposits formed by reaction of a series of red mud samples with methanol[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(52): 46421-46426.
- [61] 吴龙, 郝以党, 赵志国, 等. 超细粒度拜耳法赤泥氢还原动力学实验[J]. *工业加热*, 2014, 43(6): 32-35.
- WU L, HAO Y D, ZHAO Z G, et al. Reduction dynamic experiment study of ultrafine particles Bayer red mud by hydrogen[J]. *Industrial Heating*, 2014, 43(6): 32-35.
- [62] TAO G C, LESTANDER T A, GELADI P, et al. Biomass properties in association with plant species and assortments I: a synthesis based on literature data of energy properties[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 3481-3506.
- [63] XIANG Q, LIANG X, SEHLESINGER M E, et al. Low-temperature reduction of ferric iron in red mud[M]// *Light Metals*. Switzerland: Springer Nature, 2001: 157-162.
- [64] 李恒, 刘晓明, 赵喜彬, 等. 生物质松木锯末中低温还原高铁拜耳法赤泥[J]. *工程科学学报*, 2017, 39(9): 1331-1338.
- LI H, LIU X M, ZHAO X B, et al. Medium-low temperature reduction of high-iron Bayer process red mud using biomass pine sawdust[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2017, 39(9): 1331-1338.
- [65] MAYORAL M C, IZQUIERDO M T, ANDRÉS J M, et al. Mechanism of interaction of pyrite with hematite as simulation of

- slagging and fireside tube wastage in coal combustion[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 390: 103-111.
- [66] LIU Y, ZHAO B, TANG Y, et al. Recycling of iron from red mud by magnetic separation after co-roasting with pyrite[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 588: 11-15.
- [67] 谢武明, 张宁, 李俊, 等. 盐酸浸出提取赤泥中铝和铁的工艺条件优化[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(10): 5677-5682.
- XIE W M, ZHANG N, LI J, et al. Optimization of condition for extraction of aluminum and iron from red mud by hydrochloric acid leaching[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(10): 5677-5682.
- [68] LIU Z, ZENG K, ZHAO W, et al. Effect of temperature on iron leaching from bauxite residue by sulfuric acid[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82: 55-58.
- [69] UZUN D, GÜLFEN M. Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution[J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2007, 14: 263-268.
- [70] PEPPER R A, COUPERTHWAITTE 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.
- [71] AMBIKADEVI V R, LALITHAMBIKA M. Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite[J]. *Applied Clay Science*, 2000, 16: 133-145.
- [72] YU Z, SHI Z, CHEN Y, et al. Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: 456-460.
- [73] GU H, HARGREAVES J S J, JIANG J Q, et al. Potential routes to obtain value-added iron-containing compounds from red mud[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2017, 3(3): 561-569.
- [74] YANG Y, WANG X, WANG M, et al. Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 157: 239-245.
- [75] YANG Y, WANG X, WANG M, et al. Iron recovery from the leached solution of red mud through the application of oxalic acid[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 157: 145-151.