



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103922416 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201410153029. 3

审查员 白婧

(22) 申请日 2014. 04. 16

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路  
932 号

(72) 发明人 王学文 杨洋 马艺骞 王明玉

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114

代理人 袁靖

(51) Int. Cl.

C01G 49/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102674643 A, 2012. 09. 19, 权利要求  
1-3.

KR 10-2004-0087370 A, 2004. 10. 14, 摘要.

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种从赤泥中分离回收铁的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从赤泥中分离回收铁的方法,该方法的特点是,用草酸溶液浸出脱除赤泥中的铁,过滤,得到除铁赤泥和含草酸铁的浸出液。所得的除铁赤泥可用作生产水泥及耐火砖的原料;所得的浸出液经膜电解或加还原剂将其中的草酸铁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。所得的草酸亚铁酸分解,得到草酸和含铁化合物;所得的氢氧化铁及草酸盐混合物经选择性浸出,分离回收得草酸和含铁化合物。回收所得的草酸返回赤泥浸出除铁工序循环使用,本发明具有工艺流程短,铁的分选效果好,操作简便,环境友好等特点,适合于大规模工业化应用。

1. 一种从赤泥中分离回收铁的方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步:赤泥浸出除铁

赤泥与草酸溶液混合浸出赤泥中的铁,过滤,得到除铁赤泥和含草酸铁的浸出液;

第二步:浸出液沉淀除铁

用第一步所得的含草酸铁的浸出液通过以下三种方式中的任一种处理得到草酸亚铁沉淀物:1) 电解还原;2) 加入铁粉或铁屑还原;3) 加入铁粉或铁屑还原后,再加入沉淀剂,所加的沉淀剂选自硫酸亚铁、氯化亚铁、碳酸亚铁、氧化亚铁、氢氧化亚铁、氧化铁-铁粉或铁屑混合物中的一种或几种,其中氧化铁-铁粉或铁屑混合物中  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  的摩尔比为 1:1~3;

或者在第一步所得的含草酸铁的浸出液中加入氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙中的一种或几种,得到草酸钙和氢氧化铁的混合沉淀物;

第三步:回收含铁产品

草酸亚铁沉淀物,或者草酸钙和氢氧化铁的混合沉淀物经过酸分解回收草酸,并得到含铁产品;

草酸亚铁沉淀物酸分解回收草酸的工艺过程为:

将所得的草酸亚铁沉淀物按固液比 1:1-5g/ml,与硫酸或盐酸溶液混合,溶液中的硫酸或盐酸是按草酸亚铁转化成草酸的化学反应计量数 1-3 倍加入,0-100℃,作用 1-4h,析出草酸,或者析出草酸和氯化亚铁或硫酸亚铁,过滤,得到草酸,或者草酸和氯化亚铁、硫酸亚铁中的一种或几种晶体及它们的结晶母液;所得的草酸返回第一步配制赤泥浸出液循环使用,所得的结晶母液返回草酸亚铁酸分解工序继续使用,或将其开路用于综合回收;

草酸钙和氢氧化铁混合沉淀物酸分解回收草酸的工艺过程为:

将所得的草酸钙和氢氧化铁的混合沉淀物按固液比 1:2-20g/ml,与 HCl 浓度为 1-8mol/L 的含  $\text{CaCl}_2$  150-1500g/L 的溶液混合,0-100℃,搅拌 0.5-3.5h,控制溶液 pH 值在 0.2-2.3,选择性浸出其中的铁,过滤,得草酸钙滤渣和含  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  的滤液;

所得的草酸钙滤渣按固液比 1:2-12g/ml,与无机酸溶液混合,溶液中无机酸是按草酸钙转化成草酸化学反应计量数 1-3 倍加入,0-100℃,搅拌 0.5-5h,过滤,得到草酸或草酸和相应的无机盐及其结晶母液;所得的结晶母液直接返回草酸钙滤渣酸分解工序继续使用,或将其转型再生后返回草酸盐酸分解工序循环使用,或将其用于配制草酸钙和氢氧化铁混合沉淀物的分解液;

所得的含  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  的滤液加  $\text{CaO}$  或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  或  $\text{CaCO}_3$ ,调节溶液 pH 至 2.5-9.5,50-100℃,搅拌 0.5-3.5h,过滤,得氢氧化铁沉淀滤渣和含  $\text{CaCl}_2$  的滤液;含  $\text{CaCl}_2$  的滤液加盐酸酸化后,并去除其中结晶析出的氯化钙,返回草酸钙与氢氧化铁分离工序继续使用。

2. 根据权利要求 1 所述的从赤泥中分离回收铁的方法,其特征在于,

所述的电解还原的过程如下:用第一步所得的含草酸铁的浸出液配制阴极液,以硫酸溶液或硫酸-硫酸盐溶液作阳极液,阴极液与阳极液用阳离子膜隔开进行电解,控制槽电压 2-10V,电流密度 0.05-1.5A/cm<sup>2</sup>,使阴极液还原沉淀析出草酸亚铁,阳极液氧化放出氧气或形成过硫酸及过硫酸盐;阴极液过滤,得草酸亚铁和电还原后液;所得的电还原后液返回第一步配制赤泥浸出液继续使用;

所述的加入铁粉或铁屑还原的过程如下:在第一步所得的含草酸铁的浸出液中,

按 Fe(III) 还原成 Fe(II) 的化学反应计量数的 1-3 倍加入铁粉或铁屑, 0-100℃, 搅拌 0.5-5h, 沉淀析出草酸亚铁, 过滤, 得到草酸亚铁和还原沉铁后液; 所得的还原沉铁后液返回第一步配制赤泥浸出液继续使用;

所述的加入铁粉或铁屑还原后, 再加入沉淀剂的过程如下: 在第一步所得的含草酸铁的浸出液中, 先按 Fe(III) 还原成 Fe(II) 的化学反应计量数的 1-3 倍搅拌加入铁粉或铁屑, 0-100℃, 还原 0.5-5h 后, 再加入沉淀剂, 调 pH 至 2.5-7.5, 过滤, 得到草酸亚铁滤渣和还原沉淀后液; 所得的还原沉淀后液经冷却结晶或电渗析或压力驱动膜分离其中的盐分后, 返回第一步配制赤泥浸出液继续使用。

3. 根据权利要求 1 所述的从赤泥中分离回收铁的方法, 其特征在于,

在第一步所得的含草酸铁的浸出液中加入氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙中的一种或几种, 0-100℃, 搅拌 0.3-3h, 调 pH 至 4.5-10.5 值, 过滤, 得草酸钙和氢氧化铁的混合沉淀物和中和沉淀后液; 所得的中和沉淀后液返回第一步配制赤泥浸出液继续使用。

4. 根据权利要求 1 所述的从赤泥中分离回收铁的方法, 其特征在于,

将所得的氯化亚铁或硫酸亚铁晶体作为产品使用或者出售, 或将得到的氯化亚铁或硫酸亚铁晶体加入水, 以及氯化亚铁、硫酸亚铁的结晶母液中的一种或两种升温搅拌溶解, 再加入氨和碳酸铵或碳酸氢铵, 或将得到的氯化亚铁或硫酸亚铁结晶母液先经扩散渗析或蒸馏分离其中的游离酸后, 再将得到的氯化亚铁或硫酸亚铁晶体加入, 并加入氨和碳酸铵或碳酸氢铵, 使其中的铁沉淀析出, 过滤, 得到含亚铁的滤饼及含铵盐的滤液, 或将所得的氯化亚铁溶于其结晶母液后, 再进行热分解综合回收。

5. 根据权利要求 1 所述的从赤泥中分离回收铁的方法, 其特征在于,

将所得的氯化钙直接使用或者出售; 将所得的氢氧化铁沉淀滤渣煅烧得氧化铁, 或加盐酸或硫酸溶解制备铁盐或聚合铁盐产品。

6. 根据权利要求 1 所述的从赤泥中分离回收铁的方法, 其特征在于, 赤泥按固液比 1:2-20g/mL 与 0.3-3mol/L 的草酸溶液混合, 并在混合溶液中加入无机酸, 使溶液中无机酸 / 草酸的摩尔比达到 0-0.5:1, 或先按固液比 1:2-8g/mL 加水浆化赤泥, 并加入无机酸调节溶液 pH 至 4.5-8.5, 0-100℃, 搅拌洗涤 0.3-3h, 过滤, 滤渣再按固液比 1:2-20g/mL 与 0.3-3mol/L 的草酸溶液混合, 25-100℃, 搅拌 0.5-5h, 浸出赤泥中的铁, 过滤, 得到除铁赤泥和含草酸铁的浸出液。

7. 根据权利要求 4 所述的从赤泥中分离回收铁的方法, 其特征在于, 将所得的氯化亚铁溶于其结晶母液后, 在 750-1250℃ 的高温下雾化热分解, 得到铁的氧化物粉末及含氯化氢的气体; 含氯化氢的气体喷淋吸收得到的盐酸返回草酸回收工序循环使用;

所加的氨和碳酸铵或碳酸氢铵是按  $\text{NH}_3$  与  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  或  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  摩尔比 0-5:1 的比例加入;

所述的铁沉淀析出是指控制溶液 pH 值 5.5-9.5, 0-80℃ 反应 0.5-2.5h, 使溶液中的铁以碳酸亚铁或碳酸亚铁和氢氧化亚铁混合物的形式沉淀析出。

## 一种从赤泥中分离回收铁的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工冶金领域,具体涉及一种从赤泥中分离回收铁的方法,适用于氧化铝生产过程产生的废弃物赤泥的综合利用。

### 背景技术

[0002] 赤泥是氧化铝生产过程产出的固体废弃物,因其含有大量的氧化铁而显红色,故称之为赤泥。赤泥是在高碱度的铝酸钠溶液中形成的残渣,虽经水漂洗,但仍显碱性,这给赤泥的堆存和利用带来很大的困难。赤泥的产出量大约是氧化铝产量的 1 ~ 1.2 倍,目前全世界每年产出的赤泥超过 5000 万吨,赤泥的堆放已成为世界性的难题。

[0003] 赤泥除残碱外,主要是氧化铝、氧化硅、氧化钙、氧化铁等。赤泥中氧化铝、氧化硅、氧化钙的含量虽然与制作水泥及耐火砖原料的成分大致相同,但其中残余的碱和氧化铁却严重超标。原料碱超标,制作的水泥及耐火砖使用后起硝,没法用。原料中氧化铁含量超过 1%,制作的耐火砖其耐火温度就达不到 1500℃,无法满足 ASTM JM-26 标准。因此,为了去除赤泥中的碱和氧化铁,人们已尝试多种方法,其中包括压滤机赤泥脱水、酸洗后加碳还原及草酸浸出-光分解等。赤泥通过压滤机脱水,虽然减少了赤泥的干燥时间,但并未实际解决赤泥的堆放问题。赤泥通过酸洗后加碳还原可以解决碱和氧化铁超标的问题,然而还原过程需加热至 1300℃,能耗高,经济上不合算,难以在工业中应用。草酸浸出赤泥中氧化铁的效率很高,但得到的草酸铁溶液日光分解速度慢,紫外光照分解速度快,且能耗高,光分解过程草酸的损耗严重,加工成本高,工业上也无法接受。此外,赤泥直接采用草酸溶液浸出除铁,约有 10% 的草酸转化成草酸钠或草酸氢钠等其他草酸盐残留在浸出渣中,造成赤泥草酸浸出除铁工艺的试剂消耗量大,经济上不合算。目前,世界上尚无理想的综合性分离回收赤泥中铁的方法,大量的赤泥只能堆存,造成严重的资源浪费和环境污染。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种效率高,成本低,操作简便,环境友好的从赤泥中分离回收铁的方法。

[0005] 本发明的目的是通过以下方式实现的:

[0006] 一种从赤泥中分离回收铁的方法,包括以下步骤:

[0007] 第一步:赤泥浸出除铁

[0008] 赤泥与草酸溶液混合浸出赤泥中的铁,过滤,得到除铁赤泥和含草酸铁的浸出液;

[0009] 第二步:浸出液沉淀除铁

[0010] 用第一步所得的含草酸铁的浸出液通过以下三种方式中的任一种处理得到草酸亚铁沉淀物:1) 电解还原;2) 加入铁粉或铁屑还原;3) 加入铁粉或铁屑还原后,再加入沉淀剂;

[0011] 或者在第一步所得的含草酸铁的浸出液中加入氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙中的一

种或几种,得到草酸钙和氢氧化铁的混合沉淀物;

[0012] 第三步:回收含铁产品

[0013] 草酸亚铁沉淀物,或者草酸钙和氢氧化铁的混合沉淀物经过酸分解回收草酸,并得到含铁产品。

[0014] 第一步具体过程如下:赤泥按固液比 1:2-20g/mL 与 0.3-3mol/L 的草酸溶液混合,并在混合溶液中加入无机酸,使溶液中无机酸/草酸的摩尔比达到 0-0.5:1,并优选无机酸/草酸的摩尔比为 0.03-0.3:1,或先按固液比 1:2-8g/mL 加水浆化赤泥,并加入无机酸调节溶液 pH 至 4.5-8.5,0-100℃,搅拌洗涤 0.3-3h,过滤,滤渣再按固液比 1:2-20g/mL 与 0.3-3mol/L 的草酸溶液混合,25-100℃,搅拌 0.5-5h,浸出赤泥中的铁,过滤,得到除铁赤泥和含草酸铁的浸出液。

[0015] 第二步所述的电解还原的过程如下:用第一步所得的含草酸铁的浸出液配制阴极液,以硫酸溶液或硫酸-硫酸盐溶液作阳极液,阴极液与阳极液用阳离子膜隔开进行电解,控制槽电压 2-10V,电流密度 0.05-1.5A/cm<sup>2</sup>,使阴极液还原沉淀析出草酸亚铁,阳极液氧化放出氧气或形成过硫酸及过硫酸盐;阴极液过滤,得草酸亚铁和电还原后液;所得的电还原后液返回第一步配制赤泥浸出液继续使用。

[0016] 所述的加入铁粉或铁屑还原的过程如下:在第一步所得的含草酸铁的浸出液中,按 Fe(III) 还原成 Fe(II) 的化学反应计量数的 1-3 倍加入铁粉或铁屑,0-100℃,搅拌 0.5-5h,沉淀析出草酸亚铁,过滤,得到草酸亚铁和还原沉铁后液;所得的还原沉铁后液返回第一步配制赤泥浸出液继续使用;

[0017] 所述的加入铁粉或铁屑还原后,再加入沉淀剂的过程如下:在第一步所得的含草酸铁的浸出液中,先按 Fe(III) 还原成 Fe(II) 的化学反应计量数的 1-3 倍搅拌加入铁粉或铁屑,0-100℃,还原 0.5-5h 后,再加入沉淀剂,调 pH 至 2.5-7.5,过滤,得到草酸亚铁滤渣和还原沉淀后液;所得的还原沉淀后液经冷却结晶或电渗析或压力驱动膜分离其中的盐分后,返回第一步配制赤泥浸出液继续使用。

[0018] 所述的从赤泥中分离回收铁的方法中第二步还可以在第一步所得的含草酸铁的浸出液中加入氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙中的一种或几种,0-100℃,搅拌 0.3-3h,调 pH 至 4.5-10.5 值,过滤,得草酸钙和氢氧化铁的混合沉淀物和中和沉淀后液;所得的中和沉淀后液返回第一步配制赤泥浸出液继续使用。

[0019] 第三步的具体过程如下:将所得的草酸亚铁沉淀按固液比 1:1-5g/ml,与硫酸或盐酸溶液混合,溶液中的硫酸或盐酸是按草酸亚铁转化成草酸的化学反应计量数 1-3 倍加入,0-100℃,作用 1-4h,析出草酸,或者析出草酸和氯化亚铁或硫酸亚铁,过滤,得到草酸,或者草酸和氯化亚铁、硫酸亚铁中的一种或几种晶体及它们的结晶母液;所得的草酸返回第一步配制赤泥浸出液循环使用,所得的结晶母液返回草酸亚铁酸分解工序继续使用,或将其开路用于综合回收。

[0020] 将所得的草酸钙和氢氧化铁的混合沉淀物按固液比 1:2-20g/ml,与 HCl 浓度为 1-8mol/L 的含 CaCl<sub>2</sub>150-1500g/L 的溶液混合,0-100℃,搅拌 0.5-3.5h,控制溶液 pH 值在 0.2-2.3,选择性浸出其中的铁,过滤,得草酸钙滤渣和含 CaCl<sub>2</sub>和 FeCl<sub>3</sub>的滤液;

[0021] 所得的草酸钙滤渣按固液比 1:2-12g/ml,与无机酸溶液混合,溶液中无机酸是按草酸钙转化成草酸化学反应计量数 1-3 倍加入,0-100℃,搅拌 0.5-5h,过滤,得到草酸或草

酸和相应的无机盐及其结晶母液；所得的结晶母液直接返回草酸钙滤渣酸分解工序继续使用，或将其转型再生后返回草酸盐酸分解工序循环使用，或将其用于配制草酸钙和氢氧化铁混合沉淀物的分解液；

[0022] 所得的含  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  的滤液加  $\text{CaO}$  或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  或  $\text{CaCO}_3$ ，调节溶液 pH 至 2.5-9.5，50-100℃，搅拌 0.5-3.5h，过滤，得氢氧化铁沉淀滤渣和含  $\text{CaCl}_2$  的滤液；含  $\text{CaCl}_2$  的滤液加盐酸酸化后，并去除其中结晶析出的氯化钙，返回草酸钙与氢氧化铁分离工序继续使用。

[0023] 所述的从赤泥中分离回收铁的方法最后将所得的氯化亚铁或硫酸亚铁晶体作为产品使用或者出售，或将得到的氯化亚铁或硫酸亚铁晶体加入水，以及氯化亚铁、硫酸亚铁的结晶母液的一种或两种中升温搅拌溶解，再加入氨和碳酸铵或碳酸氢铵，或将氯化亚铁或硫酸亚铁的结晶母液先经扩散渗析或蒸馏分离其中的游离酸后，再将得到的氯化亚铁或硫酸亚铁晶体加入，并加入氨和碳酸铵或碳酸氢铵，使其中的铁沉淀析出，过滤，得到含亚铁的滤饼及含铵盐的滤液，或将所得的氯化亚铁溶于其结晶母液后，再进行热分解综合回收。

[0024] 将所得的氯化钙直接使用或者出售；将所得的氢氧化铁沉淀滤渣煅烧得氧化铁，或加盐酸或硫酸溶解制备铁盐或聚合铁盐产品。

[0025] 所述的从赤泥中分离回收铁的方法中，将所得的氯化亚铁溶于其结晶母液后，在 750-1250℃ 的高温下雾化热分解，得到铁的氧化物粉末及含氯化氢的气体；含氯化氢的气体喷淋吸收得到的盐酸返回草酸回收工序循环使用；

[0026] 所加的氨和碳酸铵或碳酸氢铵是按  $\text{NH}_3$  与  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  或  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  摩尔比 0-5:1 的比例加入；

[0027] 所述的铁沉淀析出是指控制溶液 pH 值 5.5-9.5，0-80℃ 反应 0.5-2.5h，使溶液中的铁以碳酸亚铁或碳酸亚铁和氢氧化亚铁混合物的形式沉淀析出。

[0028] 上述方法中提到的无机酸选自硫酸、盐酸、硝酸中的一种或几种。

[0029] 上述方法中所得的除铁赤泥用作生产水泥及耐火砖的原料。

[0030] 上述方法中电解过程所用的硫酸盐选自硫酸铵、硫酸钠、硫酸钾、硫酸铁中的一种或几种。

[0031] 上述方法中加入铁粉或铁屑还原后，再加入沉淀剂的过程中所加的沉淀剂选自硫酸亚铁、氯化亚铁、碳酸亚铁、氧化亚铁、氢氧化亚铁、氧化铁-铁粉或铁屑混合物中的一种或几种，其中氧化铁-铁粉或铁屑混合物中  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  的摩尔比为 1:1 ~ 3。

[0032] 上述方法中所得的含亚铁的滤饼用作生产铁红或铁黄的原料；所得的含铵盐的滤液经浓缩结晶得氯化铵或硫酸铵化肥。

[0033] 本发明与已有技术相比具有以下优点及效果：

[0034] 本发明不仅通过无机酸洗涤除钠或采用草酸与无机酸混合液浸出，使草酸钠或草酸氢钠等其他草酸盐残留在赤泥浸出渣的量大大减少，赤泥除铁成本显著降低，而且采用还原沉淀或中和沉淀，使浸出液中的铁得到有效分离富集。得到的含草酸盐的铁富集物，再根据草酸及草酸盐与亚铁化合物及含铁化合物性质上的差异，巧妙地通过它们之间在不同条件下的相互转化，完成草酸的分离回收及铁的综合利用，从而得到含铁化合物的系列产品，并实现草酸在赤泥除铁工艺中的循环使用。这其中包括草酸亚铁的酸分解，及采用盐酸-氯化钙饱和溶液处理赤泥浸出液除铁得到的草酸钙和氢氧化铁混合沉淀物，使草酸与

铁的分选变得简单而彻底,且不产生废水废渣,效果好,成本低。通过本发明工艺的整体重新设计,各个步骤间的相互配合,因而能实现赤泥资源化利用,变废为宝,减少对环境污染,也符合我国节能减排技术改造的发展趋势。

### 具体实施方式

[0035] 下面结合实施例,对本发明作进一步描述,以下实施例旨在说明本发明而不是对本发明的进一步限定。

#### [0036] 实施例 1

[0037] 取 100g 赤泥,按固液比 1:4g/mL 加水浆化,并加入硫酸调溶液 pH 值至 6.5,50℃ 搅拌洗涤 0.5h,过滤,滤饼加入到 2000ml 浓度为 0.5mol/L 的草酸溶液中,室温搅拌浸出 4h,过滤,得到除铁赤泥和含草酸铁的浸出液。除铁赤泥烘干后取样化验,含草酸铁的浸出液加入 CaO/CaCO<sub>3</sub> 摩尔比 1:6 的混合物,调溶液 pH 至 7.5,40℃ 搅拌 1h,过滤得草酸钙和氢氧化铁混合滤渣和滤液。滤液返回用于配制赤泥浸出液,滤渣先按固液比 1:1g/ml 加入 HCl 浓度为 2mol/L 的饱和 CaCl<sub>2</sub> 溶液,浆化 0.5h 后,再缓慢加入饱和 CaCl<sub>2</sub> 的盐酸溶液,调节溶液 pH 值至 0.9,50℃,继续搅拌 2h,过滤,得到草酸钙滤渣和含氯化钙和氯化铁的滤液。草酸钙滤渣按固液比 1:4g/ml,与 6mol/L 的盐酸溶液混合,60℃,搅拌 1h,待滤渣完全溶解,室温,静置冷却,结晶析出草酸,过滤,得到草酸晶体及其结晶母液。结晶母液加盐酸调节 HCl 浓度后,返回草酸钙滤渣酸分解工序继续使用;所得草酸返回用于配制赤泥浸出液。含氯化钙和氯化铁的滤液加石灰中和至 pH 值 5.5,沉铁,过滤,得到 Fe(OH)<sub>3</sub> 滤渣和含氯化钙的滤液。含氯化钙的滤液先加盐酸调节其 HCl 浓度,过滤,去除其中结晶析出的 CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,再返回草酸钙和氢氧化铁混合滤渣分解工序继续使用。整个工艺过程铁的回收率为 92.8%,草酸循环使用率达 96.7%。下表给出赤泥浸出前后的化验结果(%):

[0038]

成分	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
赤泥	24.5	23.1	24.4	8.0	11.9	4.4
除铁赤泥	25.6	27.7	26.8	0.7	0.3	5.8

#### [0039] 实施例 2

[0040] 取 100g 赤泥先加入 100ml 浓度为 1mol/L 的硫酸溶液,再加入 1000ml 浓度为 1.5mol/L 的草酸溶液,50℃ 搅拌浸出 2.5h,过滤,得到除铁赤泥和含草酸铁的浸出液。除铁赤泥烘干后取样化验,含草酸铁的浸出液用作阴极液,硫酸-硫酸钠饱和液作阳极液,控制槽电压 3.7V,电流密度 0.8A/cm<sup>2</sup>,膜电解,阴极液中析出草酸亚铁。过滤得到的草酸亚铁按固液比 1:3g/ml,与 6mol/L 的盐酸溶液混合,65℃ 搅拌 0.5h 后,冷却至 5℃,搅拌 5h 结晶析出草酸,过滤,得到草酸晶体和含氯化亚铁的溶液。所得的草酸用于配制赤泥浸出液。含氯化亚铁的溶液先加氨水调 pH 值至 5.5,去除其中少量残留的草酸亚铁,再加碳酸铵沉淀析出碳酸亚铁,过滤,滤液蒸发结晶得氯化铵。下表给出赤泥浸出前后的化验结果(%):

[0041]

成分	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
赤泥	24.5	23.1	24.4	8.0	11.9	4.4
除铁赤泥	26.5	28.3	26.1	0.5	0.4	5.6

## [0042] 实施例 3

[0043] 取 100g 赤泥加入 1500ml 浓度为 1mol/L 的草酸溶液, 80℃ 搅拌浸出 1h, 过滤, 得到除铁赤泥和含草酸铁的浸出液。除铁赤泥烘干后取样化验, 含草酸铁的浸出液按 Fe(III) 还原成 Fe(II) 的化学反应计量数的 1.1 倍加入铁粉, 室温搅拌 3h, 沉淀析出草酸亚铁, 过滤, 得到草酸亚铁滤渣和还原沉铁后液。所得的还原沉铁后液返回用于配制赤泥浸出液, 所得的草酸亚铁滤渣按固液比 1:4g/ml 加入 6mol/L 的硫酸溶液, 95℃ 搅拌 0.5h, 趁热过滤, 得硫酸亚铁滤渣和含硫酸和草酸的混合液。硫酸和草酸的混合液冷却后析出草酸, 过滤, 得到草酸晶体和含硫酸的溶液。所得的草酸用于配制赤泥浸出液, 含硫酸的溶液返回继续用于草酸亚铁酸分解。下表给出赤泥浸出前后的化验结果 (%) :

## [0044]

成分	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
赤泥	19.2	22.8	22.4	15.7	8.9	5.5
除铁赤泥	26.1	27.5	27.4	0.6	0.5	8.6

## [0045] 实施例 4

[0046] 取 100g 赤泥加入 800ml 浓度为 2mol/L 的草酸溶液, 90℃ 搅拌浸出 1.5h, 过滤, 得到除铁赤泥和含草酸铁的浸出液。除铁赤泥烘干后取样化验, 含草酸铁的浸出液加入石灰乳, 调溶液 pH 至 6.5, 室温搅拌 1h, 过滤得到含草酸钙和氢氧化铁的滤渣和滤液。滤液返回用于配制赤泥浸出液, 滤渣按固液比 1:6g/ml 与 HCl 浓度为 1mol/L 的饱和 CaCl<sub>2</sub> 溶液混合, 室温搅拌 1h, 过滤, 得到草酸钙滤渣和含氯化钙和氯化铁的滤液。草酸钙滤渣按固液比 1:6g/ml, 与 3mol/L 的盐酸溶液混合, 60℃ 搅拌 1h, 冷却结晶析出草酸, 过滤, 得到草酸晶体及其结晶母液。所得草酸返回用于配制赤泥浸出液, 结晶母液则加硫酸转型去除其中的 Ca<sup>2+</sup> 离子后, 返回草酸钙滤渣酸分解工序继续使用。含氯化钙和氯化铁的滤液加石灰石中和至 pH 值 4.1, 沉铁, 过滤, 得到 Fe(OH)<sub>3</sub> 滤渣和含氯化钙的滤液。含氯化钙的滤液先加盐酸调节其 HCl 浓度, 过滤, 去除其中结晶析出的 CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 再返回草酸钙和氢氧化铁混合滤渣分解工序继续使用。下表给出赤泥浸出前后的化验结果 (%) :

## [0047]

成分	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
赤泥	19.2	22.8	22.4	15.7	8.9	5.5
除铁赤泥	25.8	28.1	28.2	0.4	0.5	9.1