

赤泥在水、土、气环境治理中的应用研究进展

冉浩学¹, 谢名淇¹, 朱燕¹, 周红燕¹, 陈喆^{1,2}, 刘杰^{1,2}, 王敦球^{1,2}

(1. 桂林理工大学, 环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 广西师范大学, 珍稀濒危动植物生态与环境保护教育部重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 中国作为世界上最大的氧化铝生产国, 产生的大量赤泥对环境造成严重影响。我国多年来一直重视赤泥的安全处置问题, 以环境资源的可持续发展为主, 以赤泥的资源化利用及无害化处理为手段, 以实现赤泥二次资源化利用为最终目的, 展开了多领域、多学科的赤泥综合利用技术研究。本文系统地阐述了赤泥的物理、化学性质以及赤泥在污水处理、土壤修复、废气处理等环境治理中的综合应用情况, 展望了赤泥在今后环境治理中的应用前景。

关键词: 赤泥; 污水处理; 土壤修复; 废气处理; 环境治理; 综合应用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.030

中图分类号: TD95; X705 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 02-0167-10

赤泥是从铝土矿中生产氧化铝之后排放出来的工业固体废物, 因其富含氧化铁而呈红褐色, 故称之为赤泥、红泥。依据铝矿石的品位和不同的生产工艺可分为烧结法赤泥、拜耳法赤泥和联合法赤泥三种。拜耳法^[1]适用于高品位铝土矿, 要求铝硅比大于9, 全世界采用拜耳法生产的氧化铝产品约占90%^[2], 是生产氧化铝的主要方法。烧结法原理是铝土矿与氧化物经高温烧结等过程获得氧化铝产品, 其主要针对铝硅比在3~6的低品位铝土矿; 联合法是将拜耳法和烧结法联合起来, 处理铝硅比为3~7的矿石^[3]。拜耳法赤泥主要矿物组成为脱硅产物(DSP)和铝土矿中的赤铁矿、石英等残余矿物; 烧结法赤泥的主要成分为白云石, 质量分数在50%^[4]。拜耳法工艺的主要特点为能耗低, 但铝金属的损失量很高, 对水体与土壤的影响较大; 烧结法能耗与碳排放高, 降低能耗的空间大; 联合法中铝的资源利用率最高, 这三种工艺中, 拜耳法赤泥排放人类对于铝工业的

发展有着很悠久的历史。在“拜耳法”铝矿石生产提取氧化铝的过程中, 每年大约产生7000万t干赤泥。大量的赤泥产生, 需要妥善处理, 而当时处理赤泥最常见的方法仅仅是将其存储在与氧化铝加工厂相邻的堤坝沉积物中。20世纪上半叶, 工业处置主要是通过建造陆地池塘, 一般称为“赤泥湖”, 其中小部分通过海上直接排放进行处置。因此, 土地上的残留物随着工业的发展而增加。持续攀升的赤泥产生量, 越发引起人们重视, 赤泥的利用与处置也一直是人类的一大难题。

赤泥主要由铝、铁、钙和钛的氧化物或氢氧化物, 及二氧化硅细颗粒组成。由于其本身较高的钙和氢氧化钠的含量, 赤泥相对有毒, 且存在造成严重污染的可能。随着生产三氧化二铝原料品位降低, 赤泥排放量不断增加, 大量赤泥堆放于废渣场, 这不仅是对土地资源的浪费, 还存在污染地下水与土壤的可能。充分开展赤泥回收资源化, 一方面可减少其对环境的不利影响, 另一

收稿日期: 2020-05-21

基金项目: 广西创新研究团队项目(2018GXNSFGA281001); 广西科技基地和人才专项(桂科AD19110012); 修复重金属污染农田的富硅有机肥研究与示范(贵科攻2021019); 漓江流域重金属污染农田生态修复与景观利用关键技术开发与应用(20190219-3)

作者简介: 冉浩学(1999-), 男, 学生, 本科, 主要从事固废资源化研究。

通信作者: 陈喆(1987-), 男, 讲师, 研究方向为污染土壤修复与安全利用。Email: ldchenzhe@qq.com。

方面，将赤泥变废为宝，对赤泥进行二次利用，综合应用在治理环境中产生更大的价值，具有极大的研究意义。目前，赤泥的利用主要包括：生产陶瓷、建筑、吸附、新型功能材料，金属回收以及应用于治理环境污染方面。综合来看，改善赤泥堆放现状、推进赤泥资源化再利用已迫在眉睫。本文查阅诸多文献，从赤泥的生产工艺及铝工业的发展历程出发，概述赤泥的特征，并结合国内外多年的实验与研究，阐述了赤泥作为多种材料的应用，综述了赤泥在环境污染治理中，在污水处理、土壤修复、废气处理等环境治理领域所发挥的积极作用，分析了赤泥在工业上的应用情况及应用中存在的问题，展望了赤泥未来广阔的应用前景。

1 赤泥特征

1.1 赤泥物质组成

赤泥是生产三氧化二铝的尾渣，其成分来源于三氧化二铝原矿以及生产过程中的添加剂。赤泥的结构由凝聚体、集粒体、团聚体三种结构及结构之间的空隙体积所组成。而其内部的胶结、凝结、连接作用等正是依靠赤泥所特有的物质形成。我国生产出的赤泥主要分为四种：拜耳法低铁一水硬铝石矿赤泥、拜耳法高铁一水硬铝石矿赤泥、拜耳法高铁三水铝矿赤泥以及烧结法复合赤泥，其中拜耳法低铁一水硬铝石矿赤泥产出最多，约占 49% (图 1) [4]。景英仁等 [5] 对国内地区赤泥进行了综合分析，表明国内生产出的赤泥化学成分主要包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 等，含量分别在 8.32%~25.48%、

8.87%~32.5%、5.7%~34.25%、2.55%~6.05%、0.08%~2.07%、2.33%~6.55%、13.59%~45.25%、0.41%~2.46% (见表 1) [6]。此外，赤泥还含有一定量的稀土元素和微量的放射性元素，如铯、镓、钇等。

表 1 国内不同地区赤泥的理化特性
Table 1 Physicochemical properties of red mud in different regions of China

样品 (一水硬铝石)	河南	广西	山西	山东
Al_2O_3 /%	25.48	18.87	10.50	8.32
SiO_2 /%	20.58	8.87	22.20	32.50
Fe_2O_3 /%	11.77	34.25	6.75	5.70
TiO_2 /%	4.14	6.05	2.55	/
K_2O /%	2.07	0.08	0.85	/
Na_2O /%	6.55	4.35	3.00	2.33
CaO /%	13.97	13.59	45.25	41.62
MgO /%	1.54	0.41	2.46	/
比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	11.65	7.37	5.31	/
孔隙体积/($10^{-3} cm^3 \cdot g^{-1}$)	11.15	7.05	4.75	/
平均孔径/nm	3.83	3.82	3.58	/
分形维数	2.75	2.75	2.78	/

注：“/”表示基准未经过试

由于赤泥含有许多有价值的金属元素与稀有元素，是及其宝贵的二次资源，提取后剩余的残渣可用于工业生产材料。朱德庆 [7] 研究了采用高铁赤泥添加碳酸钠直接还原磁选的方法以回收铁，得到铁的回收率高达 96%。在稀有元素的提取上，通过硫酸化焙烧-浸出法从赤泥提取钪，结果钪的浸出率达到了 75%，同时，可从赤泥中分离 88% 的稀土元素。该方法可行性在经济分析之后得以验证，且市场前景乐观，但在提高钪的浸出率的问题上，还要进行更加深入的研究。

从数据可知，赤泥中矿物组成复杂，其中氧化钙含量最高。采用 XRD 衍射技术分析赤泥矿相主要有：方解石、文石、赤铁矿、硅酸二钙、硅酸三钙等 [8]。在这些成分当中，文石、方解石和菱铁矿既是骨架，又有一定的胶结作用，三水铝石、水玻璃等则起着胶结和填充作用。

1.2 赤泥物理性质

赤泥是灰色和暗红色的粉状物，其颜色会根据所含铁量的多少而发生改变。赤泥具有较大内表面积且呈多孔结构，其比重为 $2840 \sim 2870 g/m^3$ ；孔隙性强、紧密度低；含水量大、有持水特性；塑性指数为 17~30；颗粒较细，呈高分散交替状

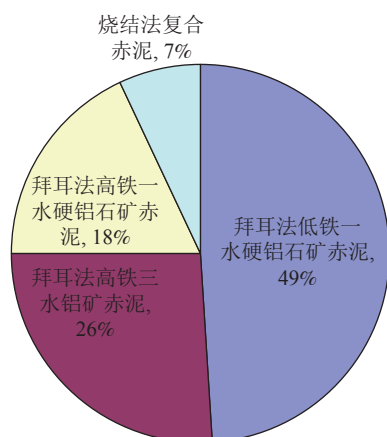


图 1 2011 年我国 4 种赤泥的比例
Fig.1 Proportion of four kinds of red mud in China in 2011

态；具有较高比表面积，比表面积为 64.09~186.9 m^2/g ^[5]；赤泥粒度统计结果表明，其粒径集中主要分布在 0.005~0.075 mm。赤泥密度在 7.6 左右，孔斜率在 2.53~2.95，饱和度在 91.1~99.6、含水量为 86.01%~89.97%、持水量可达到 79.03%~93.2%、抗压强度在 19.7~53.5 kPa^[8]。

鉴于赤泥孔隙大、结构稳定、压缩性弱、渗透性低的特点，是作为抗渗、承载类的理想建筑材料。例如，在山东，一些大型水泥厂能够综合利用赤泥，水泥原料中赤泥的用料比例为 20.0%~38.5%，每吨水泥可资源化利用 200~420 kg 赤泥，产出赤泥的综合利用率为 30%~55%，生产出的水泥抗折强度、早期抗压强度和抗硫酸侵蚀系数等皆优于其他水泥产品^[9]；赤泥在制作建筑用砖方面也体现出良好的抗压强度和抗折强度，将赤泥、粉煤灰与破碎后的煤矸石按一定比例混合，经挤压定型后焙烧，制得的烧结多孔砖抗压强度 38.5 MPa，抗折强度 3.08 MPa，吸水率 21.1%，强度等级 30；中国铝业山东分公司利用赤泥烧结法生产免烧砖的试中工厂，其生产的赤泥砖质量能满足当地的建筑材料要求，该团队还采用赤泥道路基层材料修建了一条 4 km 长的示范路；在筑坝方面，研究表明使用 50 kPa 以上的烧结法和联合法赤泥筑坝，筑坝质量良好；赤泥也可以用于制作玻璃的材料，自 2013 年以来，山西已经有一家利用赤泥生产微晶玻璃的工厂，每年可消耗约 1 万 t 赤泥，生产 45 万 m^2 微晶玻璃；在混凝土工业中，赤泥加气混凝土是加气混凝土的新品种，已成为综合利用赤泥的新途径，其生产工艺与其他加气混凝土基本相同，质量能符合国家标准，且赤泥不需再次煅烧，也不需再烘干，证明其生产成本经济，生产工艺可行。使用赤泥为原料生产加气混凝土砌块最佳配比为：水泥 15%、石灰 12%~15%、赤泥 35%~40%、硅砂 33%~35%^[10]；也可以赤泥、石英砂和高岭土混合经压制成型制备出抗压强度为 144.4 MPa 的建筑陶瓷；此外，利用低温熔融法研制赤泥质微晶石，当条件为：核化 670℃，时长 1 h，晶化 880℃，时长 2 h 时，制备的微晶石具有良好的力学、耐酸碱腐蚀等物理化学性能^[11]。

1.3 赤泥化学性质

赤泥的化学性质由含铝矿物的成分、生产氧化铝的方法、生产过程中添加剂的物质成分及新

生成的化合物的成分等来决定。赤泥有机物浓度低、植物营养元素低；呈流塑状态，强度较低，容易出现松软、变形的情况；赤泥中的阳离子数量比较高，最高达到 57.81 $\text{mg}/100 \text{g}$ ，但由于蒙脱石含量较高，反应出阳离子的交换不够稳定；赤泥具有较强的碱性，赤泥的主要成份不属于对环境有特别危害的物质，其对环境的危害因素主要是其含氧化钠的附液，其附液 pH 值可达 13~14，所以，赤泥对环境的污染以碱污染为主^[12]。利用赤泥物理性质中的成型塑性与化学性质中的高温烧结性，通过选择合理的工艺参数，可与粉煤灰配料制造出符合 MU10 级的烧结砖^[13]。该生产过程生产原料均来自工业废渣，具有很大推广意义。氧化铝的生产工艺中，金属离子和碱的排放都造成了对环境的不良影响，金属离子导致土地金属污染，碱的排放影响土壤与水体的酸碱度，而这些环境污染在生产工艺中都是以赤泥的形式排出。赤泥的碱度及其所包含的重金属元素，是阻碍赤泥利用的内在障碍。此外，阻碍赤泥发挥重要用途的内在因素还有赤泥的产量、赤泥的相关产品性能、所需成本和风险因素。同时，赤泥因其碱性、化学性质和矿物学性质，也属于工业废物^[14]。

2 赤泥在环境治理中的应用

我国生产的赤泥主要应用于建筑材料、玻璃、陶瓷、水泥以及钢铁生产等方面，在环境保护领域以及稀土元素的提取方面应用相对较少（见表 2）^[4]。赤泥在环境治理中的应用主要分为水、土壤、废气三个方面（见图 2）。赤泥在水处理应用中可作为吸附剂和絮凝剂除去污水中的有毒离子以及重金属离子；在土壤修复应用中可以固定重金属、改良土壤酸碱性以及生产肥料等；在废气处理应用中用于处理含硫废气、氮氧化物废气以及其他气体。随着社会的发展，赤泥在环境领域的应用也越来越广泛，利用赤泥“以废治废”有着较大的经济效益和社会效益，未来具有广阔的发展前景。

2.1 赤泥在水处理方面的应用

赤泥在作为废水的净化剂应用上，美国、日本都有过一些应用，且表现出了效果显著、成本低的特点^[14]。赤泥在水处理方面，可处理含重金

表 2 2009 年我国赤泥利用现状
Table 2 Status of utilization of red mud in China in 2009

赤泥	利用方法	体积用量	注
烧结/复合法 来自三水铝石和一水硬铝石的高铁赤泥	建筑及建筑材料	200~250 ktpa	直接使用赤泥
	玻璃、陶瓷	100 ktpa	
	钢铁生产	800~1000 ktpa	从赤泥中分离出铁矿石
来自中国一水硬铝矿的拜耳法赤泥	水泥	800~1000 ktpa	
	建筑材料(砖)	1000~1300 ktp	从赤泥中分离出沙子
其余的赤泥	稀土元素	N/A	研究中
	聚合物填料	10 ktpa	
	环境保护	10 kt	试点研究中
总计		3000~3600 ktp	

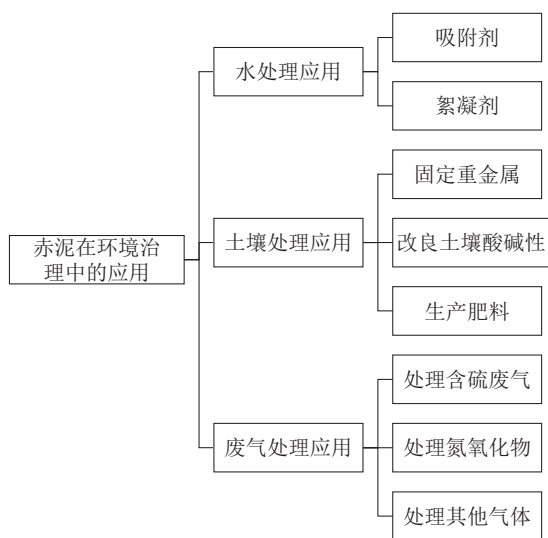


图 2 赤泥在环境治理中的应用

Fig.2 Application of red mud in environmental governance

属离子、放射性离子、非金属离子废水等多种废水，应用广、成本低、效果好，具有很大的前景^[15]。

吸附法和絮凝法是污水处理过程中最简单常见的一种工艺，且成本较低，其在污水治理中有着举足轻重的作用。赤泥本身具有颗粒小、活性高和比表面积大的特点，具有良好的吸附性能。所以可以利用改性后的赤泥作为某些离子（例如有毒非金属离子 F^- 、 PO_4^{3-} 、重金属离子 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 以及部分有害放射性元素等）的吸附材料，用以吸附污染物。以拜耳法赤泥作为原料，通过水洗、焙烧或酸化等方法可以制备出性能优越的吸附剂，增强污染物的吸附量，且可以重复利用，达到以废治废的目的。絮凝剂是净化污水的关键，若以赤泥为原料制备无机高分子絮凝剂，既可以制备得到用于处理污水的无机高分子絮凝剂

又可以综合提取赤泥中的主要金属元素铁、铝。

2.1.1 赤泥作为吸附剂

在水处理使用的各种技术中，吸附因其成本效益广泛使用。其中，活性炭虽然以去除污染物的吸附效率而闻名，但因其生产及再生费用的昂贵，导致许多情况下限制了活性炭的使用与开发。近几十年来，通过对来自工业和农业废物的低成本吸附剂进行的广泛研究，赤泥作为一种低成本的吸附剂，因其优良的多孔性而展现出极强的吸附能力^[16]。

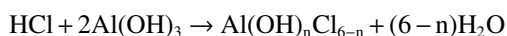
赤泥因其细颗粒具有较高的表面积/体积比和电荷/质量比，对重金属的结合能力强，能作为吸附剂成功吸附的主要因素是赤泥表面的氧化物具有较强的化学吸附作用，其次是 pH 值浓度、吸附剂量、接触时间、初始污染物和其他粒子等因素的综合作用^[16]。赤泥在水处理中作为吸附剂应用主要表现在采用微波煅烧方法的同时，结合酸活化联合处理，将尾渣赤泥表面活性进行改善，使得酸活化后的赤泥对砷具有较好的吸附作用。实验表明，赤泥对砷的吸附效果在不同 pH 值条件下的响应不同，在 pH 值为 4、7、10 的溶液中，随着 pH 值的升高，赤泥对砷的吸附作用降低。而赤泥用于吸附铅离子、铬离子和镉离子也具有较好的成效。将赤泥改性后与硫酸亚铁盐、沸石等材料混合后用于铅离子、镉离子吸附，结果表明该方法能够降低铅离子、镉离子含量^[17]。在不同 pH 值浓度条件下吸收效果变化不大，且赤泥对铬离子的吸收大于对铅离子的吸收，运用 XRD 衍射、比表面积仪等设备对赤泥进行表征，结果表明赤泥粒径在 120~180 μm 、酸度 pH 值为 5、反应时间为 120 min 的条件下，吸收废水中的铬离子

效率达到 98.9%^[18]。另外赤泥吸附氟离子、铜离子也具有较好效果，将赤泥在 500℃ 下焙烧 2 h，在 pH 值为 6 的条件下对氟离子、铜离子进行吸附处理，结果表明氟吸附效率高达 99%，铜吸附效率达到 98%。王斌等^[19]以广西拜耳法赤泥为主要原料，制备烧胀陶粒，将其置于含铅废液中，研究其对铅的吸附作用，结果表明，其处理结果达到国家污水排放标准。除了对阴离子和重金属有吸附作用外，赤泥还具备吸附有机物的能力。赤泥可去除几种重要的污染染料，例如刚果红、酸性紫、亚甲基蓝、若丹明 B 和坚牢绿。相比于处理含染料废水的常规方法，吸附也显现出了更明显的有效性和经济优势。

赤泥作为吸附剂可有效去除污水中的重金属、部分阴离子、有机物、细菌等物质，且活化后对污染物的处理效果更好。赤泥作为一种非常廉价的吸附剂，与商业活性炭相比，包括购买、运输、加工（加工所需的化学、能源和人工）在内的赤泥成本约为每吨 25 美元，与印度的商业碳（每吨 285 美元）相比便宜得多。通过制作工艺、吸附效果以及成本等方面的综合比较，赤泥作为吸附剂在水处理中的应用大可与市场上其他吸附剂相媲美，因此，赤泥作为吸附剂有广阔应用前景，建议开展持续研究。

2.1.2 赤泥作为絮凝剂

絮凝剂在污水处理中比较常见，且表现出了较好的作用效果。该产品具有投入成本低、处理效果佳的优点。目前絮凝剂包含无机絮凝剂、有机絮凝剂和微生物絮凝剂。赤泥作为无机絮凝剂被广泛应用到污水处理中，其根本原因是赤泥中的铁离子与铝离子水解形成的胶体状羟基配合物具有絮凝作用，主要表现在聚合氯化铝（ $Al_n(OH)_n(H_2O)_x \cdot Cl_{3m-n} (n \leq 3m)$ ）进行污水处理。将赤泥中的三氧化二铝通过化学处理制备出聚合氯化铝产品。涉及反应为：



絮凝是处理含染废水的常规方法之一。马巧珊，马巧珊等^[20]人以广西平果铝厂工业废渣为原料，将硫酸铝铁和尾渣混合制备出合硫酸铝铁（CTS-PAFS）复合絮凝剂，应用结果表明该絮凝剂能够将染料废水中的色度除去，去除效率高达 96.91%。李尉卿等^[21]利用赤泥的吸附、絮凝作

用，制备出可去除垃圾渗滤液中 30%COD 和 20% 氨氮的混凝剂。张书武，韩宾，安文超等^[22]人以某厂铝土矿尾渣为原料，采用铁盐处理制备出含羟基铁吸附剂，应用结果表明，改进原料应用到陶瓷里料中吸附水中 As、P 杂质有很好效果。此外，以赤泥为原料制备的赤泥聚氯化铝絮凝剂，对水体中的 P 有较好的去除效果。

目前赤泥在作为絮凝剂原料处理污水方面受到工艺、不同地域赤泥成分含量及性质上差异的限制，应用不广泛，但基于赤泥的絮凝剂研究依旧有其潜在应用价值。

2.2 赤泥在土壤处理方面的应用

赤泥在作为土壤改良剂上，德国北部平原曾用此进行土壤改良荒地，改造后的荒地成为了肥沃的耕地，且土壤的矿物质与养分相较于改良前均有所增加。2000 年，中铝公司进行研究开发赤泥硅钙复合肥产品，赤泥配比达 80.0%，经一年农业应用实践验证，该产品具有改善土壤结构、提高作物品质、减少病虫害和增产效应。但该产品仅适合用于改良酸性土壤和高效经济作物，如蔬菜、水果等方面市场有限，最终难以产业化。

赤泥在土壤环境处理应用方面，可将其运用于提取有价金属、减少植物对重金属的吸收、将重金属固定在受污染的土壤中、有效减少磷的浸出、改善牧草生长、改善土壤酸碱度等诸多领域，为土壤污染物的修复提供了一种成本低、效益高、可持续的解决方案。因为赤泥本身成分复杂，含有一定量的稀土元素和微量的放射性元素，所以施加过量（>5%）的赤泥会导致新的土壤污染问题。例如，由于赤泥中的钠含量过高引起的土壤高盐度问题。赤泥对金属的固定能力很强，但当其金属含量高于污染土壤时，不宜采用赤泥进行修复，以避免增加修复土壤中金属/类金属的含量。因此，考虑将赤泥作为一种改良剂是一个基于风险的决定，要小心评估各种因素，例如需要固定的目标金属与土壤的酸碱度调节。

2.2.1 固定重金属

土壤重金属污染是一个关乎粮食安全、人体健康和环境质量的世界性难题。土壤重金属污染的定义是：因受到人为活动的影响造成重金属在土壤中过量积累并明显高于土壤环境质量标准，进而导致土壤生态环境恶化的现象。在土壤改良

剂的研究中,赤泥在土壤中固定重金属并减少植物吸收上展示出巨大的潜力。赤泥作为钝化剂可通过固定土壤中的重金属,减少其有效性和活性,以改良土壤条件,有利于土壤中微生物和植物的生长。这在土壤修复等治理中提供了一定指导。例如,在农业方面,可利用赤泥制作钝化剂用于重金属污染的土壤修复中,以减少植物对重金属的吸收。赤泥作为钝化剂有着良好的效果,可以通过吸附的作用把土壤溶液中游离的金属离子附着在氧化物上,从而把土壤中的金属分离出来,也可以通过其成分中含有的碳酸盐用来沉淀土壤溶液中的金属离子。Lombi 等^[23]研究表明,作物在有赤泥的土壤中生长期对 Ni、Zn、Cd 和 Cu 的吸收明显会减少,其中 Zn 金属减少最多,减少了 95%。Zhou 等^[24]研究赤泥和堆肥为原料看它是否有修复土壤重金属的效果,结果表明,赤泥和堆肥混合后可吸收土壤中 Zn、Cu、Pb、Cd 等重金属有效态,该技术能用于修复被重金属污染的土壤。

2.2.2 改良土壤酸碱性

赤泥对于酸性土壤有一定的调节作用,可作为基肥改良土壤。赤泥可以非常有效地减少磷的淋溶,改善牧草的生长,并可以改善土壤的酸性。在对施加了以赤泥为原料制备的 0.25~0.85 mm 粒径的颗粒 PL 的土壤修复实验中,若对赤泥做水化胶凝过程,把原始赤泥材料制成细小颗粒状,可有效缓解由于土壤碱性过高造成的修复不稳定问题,且有利于持续钝化金属活性。李东洁等^[25]研究了施加污泥和赤泥对土壤理化性质、油菜生长、品质和养分状况的影响,结果表明施加污泥及赤泥有利于改善油菜生长状况,提高油菜产量,既可以提高油菜对氮、磷、钾等元素的吸收,改善油菜的营养状况,又有利于调节土壤的 pH 值,改善土壤性状等诸多效果。

2.2.3 生产肥料

赤泥中含有大量的钙、硅、钾、磷,同时还含有数十种农作物必需的微量元素及一定的碱度,所以赤泥经脱水,并在高温下烘干活化并磨细后,即可配制硅钙农用肥。硅钙肥是发展绿色无公害农业生产新型肥料。将赤泥脱水后 120℃~300℃ 下活化,磨细后制备的碱性复合肥料效果良好,对小麦、水稻等具有较好的增产效果。蔡德

龙^[26]等对玉米施以赤泥制成的硅肥,实验得出使用该硅肥的玉米的抗清枯病能力得到了显著提高。

2.3 赤泥在废气处理方面的应用

我国赤泥处理废气技术还没有大规模应用在工业中。需要向先进国家学习技术,一些发达国家从 60 年代起就开始了工业废气的处理,如日本、法国、德国^[27]。日本在 70 年代末建立了利用赤泥中的方钠石吸附废气中的 SO₂ 的工厂^[28]。

2.3.1 处理含硫废气

我国每年工业生产都会产生大量的含硫废气,硫化物排放到大气中,会造成酸雨等污染。而赤泥拥有的优异的吸附性能及其所含有的丰富的碱性物质使其在净化酸性气体领域有着良好的应用前景。舒月红等^[29]人在对赤泥脱硫的作用机理研究中,发现赤泥吸附雾态硫酸的作用机理包括酸碱中和、表面吸附和空隙填充。赤泥经过 105℃ 的干燥,之后 450℃ 焙烧 1 h 活化,活化后的赤泥在温度为 500℃ 的时候,吸附废气流量为 110 mL/min、含量为 18% 的来自火力发电厂和制造业烟囱中的 SO₂ 废气,脱硫效率达到 100%。反复 10 次之后,活化后的赤泥脱硫效率可达 93.6%。赤泥也可以作为脱硫剂对锅炉烟气进行脱硫^[30]。竹涛^[31]等以赤泥为原料,在烟气脱硫研究中,总结实验结果得出在最适宜条件下,赤泥脱硫率可高达 98.8%。除此之外,陈义等^[32]的实验结果也表明,拜耳赤泥吸附处理 SO₂ 技术中,赤泥作为 SO₂ 的吸收剂,先后发生化学吸附与物理吸附,能高效吸附 SO₂,可以除去大量 SO₂,且其处理工艺简单方便。用赤泥此项技术即解决了二氧化硫尾气,尤其是对于锅炉的烟气脱硫过程的排放问题。对于硫化氢废气,赤泥由于烧结后形成的比表面积大的微孔结构,加之赤泥中铁元素对废气中硫元素固定效果显著,赤泥所含的三氧化二铁对硫化氢气体较强的吸附能力,可应用于硫化氢废气处理中。赤泥对于含硫废气的处理,表现出较强的处理效果,可代替石灰类碱性脱硫剂处理污染气体。不仅可有效缓解含硫废气污染问题,也在一定程度上实现了赤泥作为固体废物的利用,有着较大的经济效益和社会效益。

2.3.2 处理氮氧化物

氮氧化物作为主要的空气污染物之一,与光化学烟雾、酸雨、臭氧层的破坏、全球变暖都有

关系，目前常采用的处理技术包括催化还原、吸附等。虽然这些方法都在一定的领域得到了广泛运用，但各自都表现出了一定的局限性，因此，寻求更为有效的科学技术及更有效的催化剂是目前研究的主要方向。而赤泥可作为加氢脱氧、尾气处理、碳氢化合物氧化等反应的催化剂。例如，赤泥通过负载金属氧化物，可制备催化氧化氮氧化物等废气的催化剂。赤泥脱硝处理原理是三氧化二铝与二氧化硫反应生成硫酸铝，以及利用赤泥中其他元素与二氧化硫、硫化氢反应生成难容硫化物。李彬等^[33]人分析了国内外赤泥在脱硝处理中的应用进展。随着环保要求增加，对于烟尘中氨气的脱硝提出了更高要求，将酸解赤泥与催化剂一同使用，进行脱硝处理可提高脱硝效率。结果表明，反应温度 450℃ 条件下脱硝效果较佳。为增强赤泥脱硝能力，可在赤泥中加入 BaZrO₃ 制备出具有催化氧化烟气的催化剂。采用 SEM、XRD 衍射仪、红外光谱分析仪进行表征当赤泥中含（质量分数/%）SiO₂ 22.96, MgO 2.15, CaO 5.77、Al₂O₃ 12.53、Fe₂O₃ 15.86、K₂O 1.27 时，同时加入 BaZrO₃，实验结果反应温度在 750~800℃，赤泥能发挥较好的脱硝催化作用，且应用表明其能够提高 NO 的转化率达到 40%。这些实验结果为赤泥脱硝催化提供了更有力的证明，同时赤泥的加入，使催化剂拥有更好的结构及脱硝效果。

2.3.3 处理其他气体

林建飞^[34]等研究利用了拜耳法赤泥用来捕集 CO₂，赤泥的脱碱率最高达 42.43%。南相莉^[35]等利用赤泥作为二氧化碳的固化剂，对赤泥进行改性，在超声波和机械搅拌设备强化焙烧后对低浓度二氧化碳的吸收，超声波功率为 600 W、反应温度为 25℃，固液比为 1:6、气体流量为 0.025 m³/h、搅拌叶轮转速为 150 r/min 时，最大固碳量超过了 71.72 g/kg。Nath H^[36]等研究发现在 300℃ 左右的温度下，赤泥中的金属组分与 AlF₃、AlF₂、FeF₃ 和以 NaF 形式存在的气体氟化物发生了反应，证明赤泥对气体氟化物存在吸收效果。目前，赤泥在实验中处理有害气体方面表现良好，现阶段考虑经济成本等问题，想要大规模应用到工业处理废气还要不断改进技术，相信未来赤泥在废气处理应用中前景广阔。

3 展望

大规模的工业生产氧化铝会排放出大量的赤泥，赤泥的大量堆存会严重污染水、土壤以及空气。赤泥的综合利用一直是一项涉及多技术领域、多学科的世界技术难题，对于赤泥资源化利用一直是国内外的研究热点。一方面希望赤泥带来的环境污染问题得以控制与解决，另一方面希望能够实现废物资源化利用。但赤泥因其碱性强、成分波动大等问题，处理工艺复杂，且费用昂贵，长期以来，赤泥在工业生产中都难以实现稳定的规模化利用^[37]。例如，赤泥中各成分及成分含量的差异，在很大程度上会限制赤泥的处置工艺，从而约束了赤泥在工业化应用上的推广。在废水治理中用赤泥制备而成的絮凝剂、吸附剂以及在土壤修复中用赤泥生产的钝化剂都应避免赤泥本身对水体、土壤造成的二次污染。对于赤泥的资源化利用，我国相比发达国家的发展较为滞后，美国早在 1915 年颁布了 ICC 条例，在 1918 年成立了矿渣协会，禁止把矿渣作废料，而将矿渣列入国家矿业资源^[38]。目前在实现赤泥资源化的利用上，我国还需要强化资源化利用的意识，多途径综合开发，加大科研力度。

目前在环境污染治理领域中，赤泥的应用已经在实践中产生一定的成效。在污水处理方面，相比于传统的吸附剂和絮凝剂，赤泥在制作工艺、吸附效果以及成本等方面上都具有较好的可比性，虽然赤泥在作为絮凝剂原料处理污水方面受到工艺、不同地域赤泥成分含量及性质上等差异的限制，应用不广泛，但赤泥在污水处理方面的研究依旧有广阔的应用前景，应持续研究；在土壤修复方面，赤泥可以用于固定重金属、改善土壤酸碱度以及生产肥料等，为土壤污染物的修复提供了一种成本低、效益高和可持续的解决方案。但赤泥本身成分复杂，且含有一定量的稀土元素和微量的放射性元素，不宜过量施加；在废气处理方面，赤泥的加入使催化剂拥有更好的处理效果，并且有着较大的经济效益和社会效益。目前，赤泥在实验中处理有害气体方面表现良好，但在工业中赤泥作为吸附剂使用一段时间后，容易出现板结现象，透气性变差，造成气流分布不均，从而使得处理效率变低，影响使用寿

命,在赤泥处理废气的工业化应用进程中,还有很多需要改进的空间。现阶段考虑经济成本等问题,想要大规模应用到工业处理废气还要不断改进现有技术。随着全球环保意识日益增强,污染物排放标准日渐提高,工厂排放污染物控制面临日趋严峻的挑战^[39]。通过综合利用矿产资源中的所有组分,即实现无废生产工艺,是当今以矿产资源为原料、燃料生产工业的发展方向。

另外,赤泥中包含大量重金属元素,这些元素可能会造成环境污染,其中,赤泥中的价金属和稀土元素提取后能再使用,并且不产生二次废渣污染,这也同样是一个值得研究的方向。结合当今国家建设资源节约型、环境友好型的社会需求,综合国内外有关氧化铝生产行业的发展情况及赤泥具有潜在价值,对赤泥综合利用方面进行研究,是中国铝工业可持续健康高效发展的必经道路。在中国和国际社会中,更应该建立有关赤泥处理和利用的友好、开放的氛围。因此,为使赤泥的资源化利用更加广泛,需要寻找更为经济、有效、用途广泛的途径,开发更加高端的科学技术。

参考文献:

- [1] Power G, Gräfe M, Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1-2):33-45.
- [2] 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):312-7.
- GU H N, WANG N, LIU S R, et al. Study on the material composition and particle characteristics of sintering red mud[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2):312-7.
- [3] 刘大钧. 浅谈氧化铝工业污染防治对策[J]. *轻金属*, 2011(2):3-7+10.
- LIU D J. Talking about the Pollution Prevention and Control Countermeasures of Alumina Industry[J]. *Light Metals*, 2011(2):3-7+10.
- [4] 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(dec.1):606-10.
- [5] 景英仁,景英勤,杨奇. 赤泥的基本性质及其工程特性[J]. *轻金属*, 2001(4):20-3.
- JING Y R, JING Y Q, YANG Q. The basic properties of red mud and its engineering characteristics[J]. *Light Metals*, 2001(4):20-3.
- [6] 朱德庆,翟勇,潘建,等. 煤基直接还原—磁选超微细贫赤铁矿新工艺[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2008, 39(06):1132-8.
- ZHU D Q, ZHAI Y, PAN J, et al. Coal-based direct reduction-a new process for magnetic separation of ultra-fine lean hematite[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2008, 39(06):1132-8.
- [7] 蒋文艳,张琳叶,龙建沿,等. 赤泥基环境修复材料的制备及应用进展[J]. *现代化工*, 2018, 38(5):29-33.
- JIANG W Y, ZHANG L Y, LONG J Y, et al. Progress in the preparation and application of red mud-based environmental remediation materials[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(5):29-33.
- [8] 包惠明,傅涛. 赤泥的综合利用现状分析[J]. *矿产综合利用*, 2018(5):6-12.
- BAO H M, FU T. Analysis on the current situation of comprehensive utilization of red mud[J]. *Mineral Resources*, 2018(5):6-12.
- [9] 孙梔子,孙振平. 赤泥基本性能及其在水泥和混凝土中的应用研究进展[J]. *粉煤灰*, 2014, 26(2):15-9.
- SUN Z Z, SUN Z P. The basic properties of red mud and its application in cement and concrete[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2014, 26(2):15-9.
- [10] 吴波,张德成,张昭忠,等. 利用赤泥生产加气混凝土砌块的研究[J]. *中国资源综合利用*, 2005(6):29-31.
- WU B, ZHANG D C, ZHANG S Z, et al. Research on using red mud to produce aerated concrete blocks[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2005(6):29-31.
- [11] 李小雷,翟二安,陶丰,等. 低温熔融法制备拜耳法赤泥质微晶石的研究[J]. *新型建筑材料*, 2011, 38(3):61-3.
- LI X L, ZHAI E A, TAO F, et al. Study on preparation of Bayer Process red mud microcrystallite by low temperature melting method[J]. *New Building Material*, 2011, 38(3):61-3.
- [12] 南相莉,张延安,刘燕,等. 我国主要赤泥种类及其对环境的影响[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(S1):459-64.
- NAN X L, ZHANG T A, LIU Y, et al. The main types of red mud in my country and their impact on the environment[J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(S1):459-64.
- [13] 王腾飞,张金山,李侠,等. 碱法提取高铝粉煤灰中氧化铝的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):16-21.
- WANG T F, ZHANG J S, LI X, et al. Research progress of extracting alumina in alkali method from high- alumina coal fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*,

- 2019(1):16-21.
- [14] 章庆和, 庄剑鸣, 王隆千. 赤泥综合利用的现状以及在塑料生产中的应用[J]. 矿产综合利用, 1994(01):37-40.
- ZHANG Q H, ZHUANG J M, WANG L Q. The current situation of comprehensive utilization of red mud and its application in plastic production[J]. Mineral Resources, 1994(01):37-40.
- [15] 刘述仁, 谢刚, 李荣兴, 等. 氧化铝厂废渣赤泥的综合利用[J]. 矿冶, 2015, 24(3):72-5.
- LIU S R, XIE G, LI R X, et al. Comprehensive utilization of waste residue and red mud in alumina plant[J]. Mining and Metallurgy, 2015, 24(3):72-5.
- [16] Liu Y, Naidu R, Ming H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases[J]. Geoderma, 2011, 163(1-2):0-12.
- [17] 史力争, 陈惠康, 吴川, 等. 赤泥及其复合钝化剂对土壤铅、镉和砷的稳定效应[J]. 中国科学院大学学报, 2018, 35(05):617-626.
- SHI L Z, CHEN H K, WU C, et al. Stabilizing effect of red mud and its compound passivation agent on soil lead, cadmium and arsenic[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2018, 35(05):617-626.
- [18] Hua Y, Heal KV, Friesl-Hanl W. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016:325.
- [19] 王斌, 朱文凤, 王林江, 等. 广西拜耳法赤泥烧胀陶粒制备及对水体中 Pb~(2+) 的吸附[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(4):30-34.
- WANG B, ZHU W F, WANG L J, et al. Preparation of Guangxi Bayer Process red mud swelling ceramics and adsorption of Pb²⁺ in water[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(4):30-34.
- [20] 马巧珊, 范方方. 赤泥基聚合硫酸铝铁絮凝剂的制备与应用研究[J]. 山东化工, 2018, 47(24):201-3.
- MA Q S, FAN F F. Study on the preparation and application of red mud-based polyaluminum iron sulfate flocculant[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(24):201-3.
- [21] 李尉卿, 李舒, 郑作杰, 等. 氧化铝厂赤泥在垃圾渗滤液处理中的吸附和脱氮研究[J]. 现代科学仪器, 2008(5):96-9.
- LI W Q, LI S, ZHENG Z J, et al. Study on the adsorption and denitrification of red mud from alumina plant in the treatment of landfill leachate[J]. Modern Scientific Instruments, 2008(5):96-9.
- [22] 张书武, 韩宾, 安文超. 改性赤泥负载瓷砂滤料吸附剂的制备与表征[J]. 应用化工, 2018, 47(12):2568-71+76.
- ZHANG S W, HAN B, AN W C. Preparation and Characterization of Modified Red Mud Loaded Porcelain Sand Filter Adsorbent[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(12):2568-71+76.
- [23] Lombi E, Zhao F J, Wieshammer G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects[J]. Environmental Pollution, 2002, 118(3):445-52.
- [24] Zhou R, Liu X, Luo L, et al. Remediation of Cu, Pb, Zn and Cd-contaminated agricultural soil using a combined red mud and compost amendment[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 118:73-81.
- [25] 李东洁, 刘树庆, 李鹏, 等. 高肥料投入条件下不同污泥用量对油菜生长及品质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(09):1752-7.
- LI D J, LIU S Q, LI P, et al. Effects of different amounts of sludge on the growth and quality of rape under the condition of high fertilizer input[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(09):1752-7.
- [26] 蔡德龙, 钱发军, 陈常友, 等. 赤泥硅肥在玉米上试验研究[J]. 地域研究与开发, 1997(3):83-4.
- CAI D L, QIAN F J, CHEN C Y, et al. Experimental research on red mud silicon fertilizer on corn[J]. Areal Research and Development, 1997(3):83-4.
- [27] 金永铎. 国内外矿产资源综合利用现状及发展方向[J]. 矿产综合利用, 1996(2):35-9.
- JIN Y D. The current situation and development direction of comprehensive utilization of mineral resources at home and abroad[J]. Mineral Resources, 1996(2):35-9.
- [28] 何伯泉, 周国华, 薛玉兰. 赤泥在环境保护中的应用[J]. 轻金属, 2001(2):24-6.
- HE B Q, ZHOU G H, XIE Y L. Application of Red Mud in Environmental Protection[J]. Light Metals, 2001(2):24-6.
- [29] 舒月红, 陈杰, 方瑜, 等. 赤泥处理铅酸蓄电池厂硫酸雾研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2015, 47(1):55-9.
- SHU Y H, CHEN J, FANG Y, et al. Study on Red Mud Treatment of Sulfuric Acid Fog in Lead-acid Battery Plant[J]. Journal of South China Normal University(Natural Science Edition), 2015, 47(1):55-9.
- [30] 杨凌云. 拜耳法氧化铝赤泥无害化处理探讨[J]. 化工管理, 2019(23):55-6.
- YANG L Y. Discussion on the Harmless Treatment of Alumina Red Mud by Bayer Process[J]. Chemical Enterprise Management, 2019(23):55-6.

- [31] 竹涛, 王若男, 金鑫睿, 等. 以废治废——铝厂固废赤泥治理工业废气二氧化硫的应用研究[J]. *有色金属工程*, 2019, 9(7):109-14.
- ZHU T, WANG R N, JIN X R, et al. Treating Waste with Waste ——Application Research on Treatment of Industrial Waste Gas Sulfur Dioxide with Solid Waste Red Mud in Aluminum Plant[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2019, 9(7):109-14.
- [32] 陈义, 李军旗, 黄芳, 等. 拜耳赤泥吸收 SO₂ 废气的性能研究[J]. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 2007(4):30-2+6.
- CHEN Y, LI J Q, HUANG F, et al. Study on performance of bayer red mud absorbing SO₂ waste gas[J]. *Journal of Guizhou University of Technology(Natural Science Edition)*, 2007(4):30-2+6.
- [33] 李彬, 吴恒, 王枝平, 等. 碱性固废赤泥脱硫脱硝研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(5):1401-7+19.
- LI B, WU H, WANG Z P, et al. Research progress on desulfurization and denitrification of alkaline solid waste red mud[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(5):1401-7+19.
- [34] 林建飞, 李忆冬, 韩敏芳, 等. 用赤泥捕集二氧化碳[J]. *化工环保*, 2013, 33(6):549-52.
- LIN J F, LI Y D, HAN M F, et al. Use red mud to capture carbon dioxide[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2013, 33(6):549-52.
- [35] 南相莉, 李凤华, 胡恩柱. 基于超声波机械搅拌耦合作用下赤泥对二氧化碳的固化封存[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(10):2973-9.
- NAN X L, LI F H, HU E Z. Solidification and storage of carbon dioxide by red mud based on the coupling of ultrasonic mechanical agitation[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(10):2973-9.
- [36] Nath H, Sahoo A. Red mud and its applicability in fluoride abatement[J]. 2018.
- [37] 肖晓阳, 徐学鸥. 赤泥的理化性质及综合利用[J]. *四川水泥*, 2016(5):338.
- XIAO X Y, XU X O. The physical and chemical properties of red mud and its comprehensive utilization[J]. *Sichuan Cement*, 2016(5):338.
- [38] 马爱元, 郑雪梅, 李松, 等. 含锌钢铁冶金渣尘处理技术现状[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):1-7.
- MA A Y, ZHENG X M, LI S, et al. Present situation of zinc metallurgical slags and dusts treatment technology[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):1-7.
- [39] 侯淼, 刘然, 赵俊, 等. 烟煤烟气吸附剂脱汞技术的现状及展望[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):25-8.
- HOU M, LIU R, ZHAO J, et al. Current status and prospects of mercury removal technology for bituminous coal flue gas adsorbent[J]. *Mineral Resources*, 2020(1):25-8.

Research Progress in the Application of Red Mud in Water, Soil and Air Environmental Treatment

Ran Haoxue¹, Xie Mingqi¹, Zhu Yan¹, Zhou Hongyan¹, Chen Zhe^{1,2}, Liu Jie^{1,2}, Wang Dunqiu^{1,2}
(1.Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, China; 2.Key Laboratory of Ecology and Environmental Protection of Rare and Endangered Plants, Ministry of Education, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi, China)

Abstract: As the largest alumina producer in the world, China produces a large amount of red mud that has a serious impact on the environment. For many years, China has attached great importance to the treatment of red mud, focusing on the sustainable development of resources and the environment, taking the use of red mud as a means to achieve the secondary purpose of red mud utilization. Researches on the comprehensive utilization technology of red mud in multiple fields and disciplines were carried out. This paper systematically elaborated the physical and chemical properties of red mud and its comprehensive application in environmental management such as sewage treatment, soil remediation, and waste gas treatment, and prospected the future application of red mud in environmental treatment.

Keywords: Red mud; Sewage treatment; Soil remediation; Waste gas treatment; Environmental treatment; Comprehensive application