

文章编号: 1000-4734(2017)06-0764-07

赤泥治理地表水体与底泥磷污染的研究进展

肖雄^{1,2}, 张润宇^{1*}, 龙健², 陈敬安¹, 邹银洪^{1,3}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 贵州师范大学 贵州省山地环境重点实验室, 贵州 贵阳 550001; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 赤泥是制铝工业提炼氧化铝过程产生的固体废弃物。目前, 全球累计排放的赤泥约 40 亿吨, 仍以 1 亿 2000 万吨的年排放量不断增加。赤泥现在主要依靠堆场或填海处置, 不仅占用大量土地资源、耗费较多维护费用, 而且对周边的生态环境造成巨大的污染, 因此迫切需要进行赤泥的综合利用。由于赤泥具有颗粒分散性好、比表面积大、吸附性能优、在溶液中稳定性高等优点, 近年来在污染控制与环境修复中应用广泛。本文概述了赤泥的种类、矿物组成与理化特性, 总结了赤泥在控制地表污水与底泥中磷的应用研究进展, 重点探讨了赤泥的不同改性方法、作用机制和除磷效果, 并指出了未来可能发展的研究方向。

关键词: 赤泥; 污水; 底泥; 磷; 改性

中图分类号: X52; X705 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2017.06.011

作者简介: 肖雄, 女, 1993 年生, 硕士研究生, 研究方向为水环境化学. E-mail: xiaoxiong_wfk@126.com

Application of Red Mud in Phosphorus Pollution Control of Surface Sewage and Sediment

XIAO Xiong^{1,2}, ZHANG Run-yu^{1*}, LONG Jian², CHEN Jing-an¹, ZOU Yin-hong^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. Key Laboratory of Mountain Environment of Guizhou Normal University, Guizhou, Guiyang 550001, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Red mud is a solid waste produced in the process of refining alumina from the aluminum industry. At present, worldwide bauxite residue disposal areas contain an estimated 2.7 billion tons of residue, increasing by approximately 120 million tons per annum. It mainly relies on yard or reclamation disposal, not only takes up a lot of land resources, consumes more maintenance costs, but also causes great pollution to the surrounding environment. Hence, it is urgent to utilize red mud comprehensively. It has been widely used in pollution control and environmental remediation in recent years because of its good particle dispersion, large specific surface area, excellent adsorption properties and high stability in solution. This paper presented the categories, mineral composition and physicochemical characteristics of red mud, summarized the research progress of its application in the phosphorus control of sewage and surface sediment, focused on different modification methods and the mechanism of phosphorus removal and its effect, and pointed out the future development direction of research.

Keywords: red mud; sewage; sediment; phosphorus; modification

赤泥 (Red mud 或 Bauxite Residue) 是制铝工业从铝土矿中提炼氧化铝之后排放的一种固体工业废弃物, 因含有大量氧化铁而呈红色, 故被称为赤

泥。因铝土矿石品位、生产工艺和技术水平的不同, 大约每生产 1 t 氧化铝同时排放 0.8~1.5 t 赤泥废渣。截止 2017 年, 全球累计排放的赤泥约 40 亿吨,

收稿日期: 2017-07-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (编号: 41573133); 贵州省省长专项资金项目 (编号: 黔省专合字[2012]7 号); 贵州省留学人员科技创新项目 (编号: 黔人项目资助合同[2015]13 号); 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室开放基金 (编号: 13zxgk03)

* 通讯作者, E-mail: zhangrunyu@vip.gyig.ac.cn

并仍以1亿2000万吨的年排放量不断增加^[1]。我国是氧化铝生产大国。据统计,2011年我国赤泥累计堆存量已达2.5亿吨^[2]。然而,目前我国赤泥的综合利用率仅为10%,大量赤泥主要依靠堆场或填海处置,不仅占用大量土地、耗费较多的堆场建设和维护费用,而且强碱性、高盐度、放射性较强的赤泥废弃物通过扩散渗透,造成土壤严重碱化、沼泽化,进而污染地表、地下水源。此外,裸露风干的赤泥扬尘还会造成空气污染,对自然生态及人类生活带来严重的危害。例如,2010年10月4日匈牙利Ajkai氧化铝厂赤泥堆场发生决堤,引发70万立方米赤泥外泄,造成下游7座村庄和40 km²农田受淹,以及上百人员伤亡,给全球铝工业的赤泥堆存安全敲响了警钟^[3]。因此,在土地资源渐趋紧张、生态环境保护备受重视的今天,有效利用赤泥已迫在眉睫。

自工业活动以来,人类活动异常活跃,世界经济呈现持续快速发展。人类活动和各种生物活动不断将营养物质从地下向地表水体中迁移和富集,水体富营养化已成为当今世界面临的重大环境问题之一。其中磷是主要的限制性营养盐,因此对富营养化水体与底泥中内负荷磷的污染控制已成为当今水环境领域的研究热点。由于赤泥具有颗粒分散性好、比表面积大、吸附性能优、在溶液中稳定性高等优点,近年来在污染控制与环境修复中应用广泛。本文将介绍赤泥的种类、矿物组成与理化特性,总结赤泥在控制地表污水与底泥中磷的最新应用和研究成果,探讨赤泥的改性方法和控磷机制。

1 赤泥的种类与物化特性

1.1 赤泥的种类

根据氧化铝生产工艺的不同,可分为烧结法、拜尔法和联合法赤泥^[2]。烧结法是从低品位铝土矿中提炼氧化铝的重要方法,一般适用于铝硅比小于7的铝土矿,将铝土矿、纯碱和石灰石(或生石灰)按照一定的比例混合均匀后进行焙烧,混合物在高温烧结等过程获得氧化铝产品。由于烧结过程中加入了高比例的石灰,导致烧结法赤泥具有高钙低铝的特点,通常1 t烧结法氧化铝的赤泥外排量为0.8~1.2 t^[4]。当铝土矿中铝硅比大于9时,常采用拜尔法。在高温高压下用氢氧化钠溶液将铝土矿中的氧化铝水合物溶出,反应得到的铝酸钠溶液与废渣(即赤泥)分离,待溶液温度降低后加入氢氧化铝晶种,通过一定时间的搅拌会分解析出氢氧化铝,洗涤煅烧后便得到氧化铝,这种方法赤泥外排量为1~1.5 t,且铁铝含量相对较高^[5]。联合法为拜尔法

和烧结法的联合使用,适用于中低品位的铝土矿,将拜尔法排出的赤泥,再采用烧结法再制取氧化铝,最后排出的赤泥为烧结法赤泥。

由于国外多为高品位优质的铝土矿,主要集中在牙买加、澳大利亚、南非和巴西等国,以三水铝石为主,这就造就了国外多是含赤铁矿、铝硅酸钠水合物较多的拜尔法赤泥^[1]。相比而言,我国99%的铝土矿为一水硬铝石型铝土矿,其特点为高硅、高铝、低铁。因此,铝土矿性质决定了我国的氧化铝生产工艺及排放的赤泥与国外有所不同。上世纪90年代以前,我国主要采用烧结法从一水硬铝石铝土矿中精炼铝。然而,烧结过程的能耗和成本远远高于其它两种方法。1993年,山东开始使用拜尔法从进口三水铝石型铝土矿提炼铝。后来,高温拜尔法和浮选拜尔法工艺也被成功应用于我国一水硬铝石的炼铝。所以,我国现存赤泥种类主要为进口三水铝石和本土一水硬铝石提炼的拜尔法赤泥,以及少量的烧结法赤泥,具体构成见图1所示。目前,全球95%以上的氧化铝生产应用拜尔法^[1],烧结法主要用于生产化学氧化铝,仅占我国氧化铝总产量的2.5%左右^[2]。

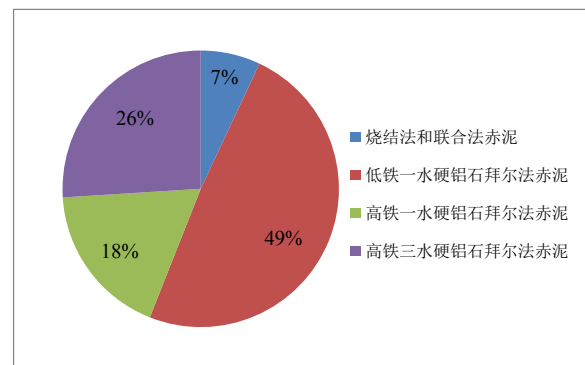


图1 我国4种赤泥所占的比重^[2]

Fig. 1. Proportions of four kinds of red mud in China^[2].

1.2 矿物组成

赤泥的物相组成较复杂,研究表明,主要矿物成分为文石和方解石,约为60%~65%;其次是蛋白石、三水铝石、针铁矿,还有很少量的钛矿、菱铁矿、天然碱、水玻璃、铝酸钠和火碱。在这些矿物中,文石、方解石和菱铁矿既是骨架,又有一定的胶结作用;而针铁矿、三水铝石、蛋白石、水玻璃起着胶结和填充作用。赤泥的这些矿物成分形成了特有的胶结多孔架空结构,孔隙性强、紧密度低,有较好的抗压缩性和总体强度^[6-8]。其中,拜尔法赤泥的主要矿物构成为水化石榴子石、赤铁矿、钙铁矿和钙霞石,以及少量一水硬铝石和伊利石;

烧结法赤泥主要由硅酸钙和原硅酸钙、方解石、水化石榴子石、含水氧化铁、硅酸钠和钙钛矿等构成。

1.3 物理性质

赤泥是呈灰色和暗红色粉状物，颜色会随含铁量的不同发生变化。赤泥的强度高于 1000 kg/cm²，含水率高达 86.01%~89.97%，饱和度为 94.4%~99.1%，塑性指数为 17.0~30.0，高持水量(79.03%~93.23%)是造成赤泥堆放多年仍能不团结，呈软塑-流塑淤泥质状态的主要原因^[9]。同上所述，它是一种具有高的比表面积、较大内表面积的多孔结构，比表面积 40~186.9m²/g，孔隙比 2.53~2.95^[10-11]，容重 700~1000kg/m³，阳离子交换量介于 0.207~0.578mg/g，粒径 d=0.075~0.005mm 的粒组含量在 90%左右，比重为 2.55~3.12 g/cm³，因此从性能上具备了开发成为高效磷吸附材料的条件^[12]。

1.4 化学性质

赤泥的 pH 值一般为 10~12，但其浸出液的 pH 值可达 13.0，氟化物含量为 4.9~26.7 mg/L。根据 GB5058-85 《有色金属工业固体废弃物污染控制标准》，赤泥的 pH 值小于 12.5，氟化物含量小于 50 mg/L，属于一般固体废渣，但赤泥污水综合排放划分为超标废水，赤泥（含附液）属于有害废渣（强碱性土）^[12-13]。

赤泥的化学成分主要取决于含铝矿物的成分、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化合物的成分等。赤泥的主要化学成分一般有 Fe₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、SiO₂、Na₂O、CaO、K₂O 等，另外含有少量的稀土稀有元素，如 V、Sc、Ga、Cr、Zr、Nb、Ta、Th 等，还可能有一些微量的有色金属和少量的放射性元素，放射性主要来自于 Ra、Th、K，一般内外照射指数均在 2.0 以上，因此对堆场附近的人和动物有一定危害。不同国家排放的赤泥化学组成具有显著的差异，如表 1 和表 2 所示。

2 地表污水除磷的应用研究

作为水体富营养化的关键限制性营养盐，因此削减污水中磷的含量是控制水体富营养化的重要途径^[17]。传统的除磷方法主要有生物法、化学沉淀法、吸附法和离子交换法^[18-19]，较新的技术主要有电渗析和反渗透法^[20]。生物法除磷运行费用低，但运行稳定性较差，运行操作要求严格，很难达到较高的排放标准；化学沉淀法工艺简单，运行可靠，并且能达到较高的出水总磷要求，但通常药剂费用较高，沉淀过程还会产生大量污泥。吸附法因其简便快速、无二次污染、易操作、低运行成本和能重复回收利用磷等优势，被认为是高效的、普遍适用的水体除磷方法^[21]。目前常用的吸附剂包括沸石、硅藻土等

表 1 我国氧化铝厂 2 种主要类型赤泥的化学组成^[6,11-12,14] (w_B/%)

Table 1. Chemical compositions of two kinds of dominant red mud in China's alumina plants (w_B/%)

生产方法	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O	MgO
烧结法	6.75~10.97	5.40~10.5	21.60~32.5	40.78~45.65	2.13~3.00	0~3.26	0~0.8	0~2.46
拜尔法	11.77~47.39	17.21~25.48	8.87~20.58	0.86~14.90	4.00~12.76	4.14~9.39	0.039~2.07	0~1.54

表 2 世界其它国家产生赤泥的主要成分比较^[5,15-16]

Table 2. Composition comparison of red mud produced in other countries^[5,15-16]

国家	生产公司	主要组成 (w _B /%)					工艺方法
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	
澳大利亚		40.50	27.70	3.50	19.90	1.00~2.00	拜尔法
美国	ALCOA Mobile	30.40	16.20	10.11	11.14	2.00	拜尔法
	Arkansas	55.60	12.15	4.50	4.50	1.5~5.0	拜尔法
	Sherwon	50.54	11.13	微量	2.56	9.00	拜尔法
印度	Al.Corp.	20.26	19.60	28.00	6.74	8.09	
	MALCO	45.17	27.00	5.12	5.70	3.64	拜尔法
	HINDALCO	35.46	23.00	17.20	5.00	4.85	
	BALCO	33.80	15.58	22.50	6.84	5.20	拜尔法
	NALCO	52.39	14.73	3.30	8.44	4.00	烧结法
匈牙利		38.45	15.20	4.60	10.15	8.12	
牙买加		50.90	14.20	6.87	3.40	3.18	拜尔法
苏里南		24.81	19.00	12.15	11.90	9.29	拜尔法
德国	Baudart	38.75	20.00	5.50	13.00	8.16	烧结法
西班牙		47.85	20.20	9.91	7.50	8.40	
希腊		44.34	19.95	5.80	7.79	3.17	
意大利		35.20	20.00	9.20	11.60	7.50	

多孔性材料, 以及粉煤灰、铁铝泥等工业废弃物。由于赤泥具有分散度细、比表面积大、吸附性强、稳定性好等特点, 在地表污水除磷领域中也有着广阔的应用前景。

2.1 原状赤泥

赤泥除磷的作用机理主要是金属氧化物的表面络合作用和共沉淀作用, 赤泥中铁、铝等金属氧化物表面在水相中结合配位水构成水合金属氧化物和氢氧化物, 即在固体界面上产生大量-OH 基团, 这些-OH 基团或单独存在或相互缔合, 使赤泥表面成羟基化界面, 磷与表面羟基发生络合反应^[22]。实验中做的一系列对比实验推论出赤泥去除废水中的磷并非单纯的物理吸附作用, 还伴随着絮凝和沉淀等化学作用。

辛杰等对比了几种常用的吸附剂对磷的吸附性能, 发现其吸附能力依次为铁铝泥 > 赤泥, 粉煤灰 > 沸石 > 硅藻土^[23]。张志峰等用静态吸附试验方法模拟研究了赤泥对含磷废水的除磷效果, 表明磷的去除率随着赤泥用量的增加而增加, 当赤泥投加量为 3.5 mg/g 磷时, 磷的去除率可达 94.8%^[24]。此外, 溶液 pH 值对吸附效果的影响也较大, 较低 pH 值时去除率高。陈程等采用正交试验设计考察了赤泥与含磷废水的固液比、磷初始浓度、振荡频率、反应时间、含磷废水的 pH 值以及反应温度等 6 个因素对除磷效果的影响, 最后得出赤泥与含磷废水的固液比 1:25、磷初始浓度 10 mg/L、振荡频率 200 r/min、反应时间 1 h、含磷废水的 pH 值 2.0、反应温度 20 °C 条件下为含磷废水中除磷的最佳条件, 去除率可达

98.63%^[25]。因此, 在原状赤泥的实际应用时, 可考虑先将含磷废水的 pH 值调至酸性条件, 以此达到更高的除磷效率, 这与张志峰等的结论相一致。

2.2 改性赤泥

虽然赤泥含有丰富的铁、铝、钙等活性成分, 但若直接利用原状赤泥作为除磷吸附剂, 其吸附去除能力有限, 需要对其进行改性活化处理, 以提高其吸附除磷性能。常用的赤泥改性活化方法大致分为 3 类: 物理改性, 即不添加任何物质, 直接对赤泥进行高温煅烧活化; 化学改性, 主要通过加入酸性物质或有机试剂加以改性处理; 复合改性, 综合应用物理和化学改性手段, 或者添加一些其它物质形成复合物, 进一步提升赤泥的吸附能力。表 3 总结了不同方法改性赤泥去除磷的效果和局限。

2.2.1 煅烧活化赤泥

高温煅烧后的赤泥对磷的去除率有着很大的提高。例如, 史丽等采用焙烧活化后的赤泥去除畜禽废水生化处理出水中的磷, 发现 900 °C 下焙烧活化赤泥的饱和和吸附量可分别由 46.26 mg/g 提高至 149.00 mg/g^[26], 不同温度下焙烧赤泥, 可以使赤泥先后失去表面水、水化水和结构骨架水, 水膜对污染物质吸附阻力的变化, 使其吸附性能发生变化, 史丽等研究发现 300、500 和 700 °C 吸附量分别为 60.70、100.12 和 130.59 mg/g, 高温下会使赤泥比表面积增大, 使赤泥内部结构发生了较大变化, 孔隙率增加, 吸附性能增强。史丽等综合赤泥投加量、反应时间、pH 值等因素, 总结出焙烧活化赤泥最佳

表 3 不同改性赤泥对磷的去除对比研究

Table 3. Comparative study on phosphorus removal by different modified red mud

改性方法	水体磷的浓度范围(mg/L)	磷饱和和吸附量(mg/g)	去除效率	影响条件	局限性	文献来源
煅烧活化	4.3~13	149		焙烧温度、投加量、pH 值和反应时间、搅拌转速、初始磷浓度	能耗高, 可能会导致部分有效吸附组分的转化, 从而影响赤泥吸附性能	史丽 ^[26]
氧化改性	150	252.4		反应时间、pH 值、灼烧温度	强氧化性的物质易造成二次污染, 最佳反应温度很难控制	兰丽娟等 ^[28]
酸活化及热酸活化	200	55.72		酸浓度、反应时间、	酸浓度要求较高, 会溶解部分矿物组分, 从而影响赤泥的吸附性能, 过程复杂, 成本较高	Ye 等 ^[14]
	155		99%	焙烧温度、pH 值、磷的浓度、初始磷浓度		Li 等 ^[31]
	155	202.9				Liu 等 ^[32]
有机改性	5		>90%	质量浓度、焙烧温度、pH 值、振荡时间	有机物改性易造成二次污染, 处理困难, 成本高	李晔等 ^[33]
	45000		99.97%			丁超峰等 ^[34]
	3	86.69				Ye 等 ^[35]
	6		83.70%	复合比例、pH 值、吸	应用于局部自然水体的修复, 大规模投入使用较困难, 失效后难以恢复和再生	王春丽等 ^[36]
	2		94.6~96.6%	附时间、烧结温度		陈静等 ^[39]
复合改性	5		94.90%			Ni 等 ^[40]
	0~100	44.65	>97%			罗道成和安静 ^[41]

温度为 900℃。焙烧温度也不宜过高,赤泥中的部分物质例如 CaO、Fe₂O₃ 和 γ-Al₂O₃ 会发生化合反应及转化反应,从而导致焙烧赤泥的化学除磷效果有所降低,同时,焙烧活化技术的能耗较高,限制了其在工业上的大规模应用^[27]。

2.2.2 氧化法改性赤泥

兰丽娟等预先用不同浓度的双氧水在不同温度条件下对赤泥作活化处理,利用静态吸附法研究了氧化改性赤泥对废水中磷的去除。实验结果表明,活化处理后的赤泥对磷的吸附能力较未活化的赤泥有了明显的提高,经质量分数 15% 双氧水处理,再经 700℃ 热处理的赤泥对磷的饱和吸附量可达 252.4 mg/g,且除磷效率随灼烧温度的增加呈先增大后减小的规律^[28]。这是因为双氧水的强氧化性使赤泥表面的含氧官能团增加,随着灼烧温度的升高,活化赤泥里的吸附水和结构水被烧失掉,700℃ 时所有的水分都被烧失,但赤泥体系本身的结构并无发生变化,此时赤泥中形成很多空孔位,对磷具有最好的吸附性能。温度更高时,反而使活化赤泥表面的羟基和碳酸钙烧失,体系结构也会烧结收缩,比表面积相应减小,导致对磷的单位吸附量减小。但是,碳酸钙分解所产生的氧化钙有利于吸附废水中的磷,致使对磷的单位吸附量依然比较大^[29]。

2.2.3 酸化或热酸改性赤泥

1977 年日本首次报道了用盐酸活化的赤泥可去除水中的磷酸盐。采用质量分数为 20% 的盐酸活化的赤泥处理初始 PO₄³⁻ 质量浓度为 50 mg/L 的溶液,2 h 后 PO₄³⁻ 的去除率高达 72%,其效果与当时最好的脱磷剂相当^[30]。目前酸活化所用的酸包括盐酸、硫酸、硝酸、柠檬酸等。Li 等使用初始 PO₄³⁻ 浓度为 155 mg/L,将赤泥中加入 0.25 mol/L 盐酸并搅拌 2h,在 pH 为 7.0 和温度为 25℃ 条件下进行磷的吸附研究,得出磷的去除率最大可达到 99%^[31]。Ye 等也发现盐酸活化能有效改善赤泥的吸附能力,在盐酸浓度为 10.2 mol/L,温度 41℃,酸化处理时间为 5.6 h,其最大磷的吸附容量为 55.72 mg/g,比原状赤泥增加了 10.53 mg/g^[14]。酸改性让赤泥表面变得较为粗糙,有助于疏通孔洞,使其比表面积增加,吸附作用增强,同时,酸化也可能会溶解部分钙霞石或其它沸石型化合物,导致赤泥表面吸附位点的减少,从而影响其吸附能力。此外,酸活化赤泥的制作过程较焙烧活化赤泥要复杂很多,成本较高,酸化后的废液还会对环境产生较大的危害。因此,酸化改性赤泥既要控制适宜的酸浓度,也要考虑成本的经济效益,并且尽量避免造成二次污染。

Liu 等比较了酸活化、焙烧活化、热酸活化赤泥等方法对磷的去除,并探讨 pH 值、反应时间和磷初始浓度等因素的影响。结果表明,热酸活化赤泥除磷能力最强,对磷的饱和吸附量可达 202.9 mg/g,高于热活化赤泥的 155.2 mg/g^[32]。赤泥经过热酸活化处理后,其比表面积和孔隙度增加,从而使除磷效率得到显著提高,即使在 pH 值波动较大时也能很好处理高浓度含磷废水,在 pH 为 7 时达到最大去除量,具有较好的应用前景。

2.2.4 有机改性赤泥

李晔等通过浸渍阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 对赤泥进行改性,以改变赤泥表面性质和增加吸附剂层间间距,并研究了其对磷的吸附性能,结果表明:当浸渍液 CTMAB 质量浓度为 8 g/L、焙烧温度为 500℃、模拟含磷废水初始浓度为 5 mg/L、废水 pH=3、振荡时间为 60 min 时,改性吸附剂对磷的去除率达到 90% 以上^[33]。当焙烧温度超过某一温度时,O-H 结构骨架破裂,层间的阳离子缩合到结构骨架上,完全丧失离子交换性能,有利于吸附的结构遭到破坏,除磷性能下降,因此,500℃ 为最佳焙烧温度。

2.2.5 复合改性赤泥对磷去除的研究

粉末状赤泥比表面积较大,因此具有较高的吸附性能,但失效后难以恢复和再生,不利于工业化应用。但赤泥本身具有一定的黏结性,据此可通过添加适当辅料将粉末状赤泥制成颗粒材料。丁超峰等提出赤泥二级强化处理的方法,将赤泥与石灰粉制成复合赤泥,对酸性高磷废水去除率高达 99.97%^[34]。Ye 等使用粉末状酸活化的中和赤泥与粉状秸秆和羟丙基甲基纤维素混合成功制备了新的粒状酸活化中和赤泥,其最大磷酸盐吸附量达到 86.69 mg/g,其良好的磷酸盐吸附能力主要是由于赤泥所含的铁铝的复杂矿物引起的高比表面积和添加的粉末秸秆,粉末秸秆的增加有效地促进了粒状酸活化中和赤泥的孔隙度,但是增加的粉末秸秆还可以相应减少粉状复合赤泥的数量,从而减少有效成分与磷酸的反应进而影响磷的吸附性能,所以本实验要控制其复合材料最佳比例^[35]。

王春丽等利用焙烧赤泥再以粉煤灰为激发剂,膨润土为黏结剂,碳酸氢钠为发泡剂制成不同配比的 9 种活化赤泥颗粒。通过红外光谱法和 XRD 对其理化特性进行了表征和比较,发现焙烧后赤泥颗粒表面产生带有 -OH 官能团,可与磷酸根在溶液中发生配体交换反应而实现吸附^[36]。其中,赤泥比例是影响吸附效果的关键因素,不同配方的活化赤泥

对磷的吸附量不同, 其存在的水合矿物和碳酸盐矿物等易分解并释放出水分或气体^[33], 有助于其内部形成多孔结构, 从而增大比表面积, 有利于磷的去除。粉煤灰也是固体废弃物, 就以废治废的原则来看, 这为赤泥、粉煤灰的资源化利用提供了一个新途径, 利用赤泥和粉煤灰联合处理, 除磷效果显著, 且本法无需长时间搅拌, 只需静止相应时间, 便可达到预想效果, 可在缺乏电力资源, 相关设备及经济水平不发达地区使用^[37]。

Zhao 等将铝土矿的盐酸浸液中处理赤泥使其转化为新型复合无机絮凝剂, 可以将污水中磷酸盐的含量降低到 0.02 mg/L 以下^[38]。陈静等研究了赤泥与聚合氯化铝絮凝剂 (Poly Aluminium Chloride, PAC) 的协同除磷效果, 以赤泥作为助凝剂, 能够显著提高 PAC 的除磷效果, 对模拟废水和实际污水磷的去除率分别为 94.6% 和 96.6%, 与不加赤泥相比, 对模拟废水 P 和实际污水 TP 的平均去除率分别增加了 28.6% 和 2%~10%^[39]。总之, 复合絮凝剂可以对废水进行三级处理和去除富营养化水体中的营养盐, 且新型絮凝剂的重金属浸出试验证实, 它比商业聚合氯化铝絮凝剂表现出更好的凝结性能且无害。在此基础上, Ni 等进而制备了一种新型复合絮凝剂, 用赤泥来调节 PAC 半成品的碱度, 对磷的去除效率为 94.9%, 最佳用量为 147.5 mg/L, 远低于单独的 PAC。具有相对较小和多孔的复合絮凝剂比 PAC 有更快的沉降时间, 这是因为额外的赤泥在磷酸盐去除过程中起着重要作用。这不仅提供了一种工业废物赤泥的可行方法, 而且还是一种低成本的絮凝剂制备方法^[40]。罗道成等也通过盐酸改性, 以改性赤泥为载体, 再以氧化铈为活性组分, 制备了赤泥负载铈吸附剂, 结果表明, 在废水 pH 值为 5.0, 磷浓度 0~100 mg/L 范围内, 将赤泥负载铈反应 16 h, 焙烧温度为 500 °C, 按照磷与赤泥负载铈吸附剂质量比为 1:80 投加量, 90 min 内即可有效去除废水中的磷^[41]。

3 河道、湖泊污泥中磷的控制

研究表明, 当水体外源磷得到有效遏制后, 底泥中蓄积的磷在特定环境条件下会发生“二次释放”, 仍可长期维持水体富营养化状态, 因此研究内源磷的释放控制技术具有重要意义^[42]。目前, 国内已有把赤泥作为吸附材料应用于河道或湖泊底泥磷污染控制的探索研究^[43-45], 这为有效控制水体内源磷污染提供了一种崭新的思路和廉价的材料。

程雅靖等利用烧结法赤泥中富含 Ca、Fe 等金

属元素的氧化物而具有吸附性的特点, 室内模拟研究了赤泥投加对河道底泥中各种磷形态含量及分布比例的影响, 并探讨了其实际应用的可行性。结果表明, 投加赤泥能促使底泥中铁铝磷向钙磷转化, 并确定了赤泥最佳投加比例为 5%^[43]。由于铁铝磷较钙磷活性高而易释放, 可见投加赤泥能降低内源磷的释放风险。后续发现当河道底泥中 Fe/Al-P: Ca-P 小于 0.88, Fe: 总磷 (TP) 小于 16.1, 且有机质含量低于 1.87% 时, 投加赤泥才能起到抑制内源磷的释放。因此, 底泥的物质组成特性是决定赤泥能否应用于河道底泥磷释放控制的重要因素。若未达到相应值, 赤泥的投加则有可能促进磷的释放。在实际工程应用中, 推荐赤泥与底泥的接触时间不低于 7 d, 从而使赤泥的效能发挥到最佳状态^[44]。

喻阳华等利用脱碱赤泥、粉煤灰、黏土和碳酸钙按一定质量比制作成复合材料, 应用到湖泊底泥的原位控制中。研究发现, 该材料对上覆水体中 TP 控制效果较好, 控制材料施用后 2~18 d, 只有一天检出 0.01 mg/L TP^[45]。此研究以改性赤泥为主料, 在充分利用其理化特性的基础上加以改性, 降低盐度, 扩大了应用领域和适用范围, 使新型薄层覆盖材料能够持续利用。

4 结语与展望

铝业是金属冶炼行业中仅次于钢铁的第二大产业。随着铝工业的不断发展, 赤泥的综合利用已成为全球共同关注的一大问题。由于赤泥中含有丰富的钙、铁、铝、钛等金属元素, 具有颗粒分散性好、比表面积大、吸附性能优、在溶液中稳定性高等特点, 近年来其在环保领域中的应用倍受重视。可以说, 以赤泥作为吸附络合剂来控制地表污水与底泥中的磷, 以废治废, 成本低廉, 快捷高效, 符合当今循环经济发展要求, 具有广阔的应用前景。

目前人们主要采取热酸活化、复合处理等手段来提高赤泥的吸附除磷能力, 如何寻找廉价高效、绿色无污染的改性方法是今后一个重要的研究方向。在实际应用中, 还需因地制宜, 确定合适的投加量与投放时间, 实现长效、可持续的除磷效果。鉴于赤泥自身的强碱性, 适宜处理偏酸性废水和底泥。此外, 应综合评估赤泥的放射性强弱, 趋利避害, 尽量避免在一、二级饮用水源保护区内使用。

致谢: 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顾汉念副研究员提供了很多参考数据与宝贵意见, 在此深表谢意。

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] Liu W C, Chen X Q, Li W X, et al. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84: 606-610.
- [3] Gelencsér A, Kováts N, Turóczy B, et al. The red mud accident in Ajka (Hungary): characterization and potential health effects of fugitive dust[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4): 1608-1615.
- [4] Klauber C, Gräfe M, Power G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1-2): 11-32.
- [5] Gu H N, Wang N, Liu S R. Characterization of Bayer red mud from Guizhou, China[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2012, 29(3): 169-171.
- [6] 任贵宁. 赤泥吸附剂的制备及对溶液中磷和铬(VI)的吸附研究[D]. 长春: 吉林大学(硕士论文), 2016.
- [7] 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.
- [8] Liu X M, Zhang N, Sun H H, et al. Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue-Red mud[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(8): 847-853.
- [9] 南相莉, 张延安, 刘燕, 等. 我国赤泥综合利用分析[J]. *过程工程学报*, 2010, 10(S1): 264-270.
- [10] 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): 20-23.
- [11] 朱新锋, 杨珊姣, 焦桂枝. 赤泥在水处理中的应用与研究进展[J]. *无机盐工业*, 2010, 42(2): 5-8.
- [12] Bhatnagar A, Vilar V J P, Botelho C M S, et al. A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater[J]. *Environmental Technology*, 2011, 32(3): 231-249.
- [13] 饶正勇. 赤泥中金属元素分析和 CTAB/STAB 改性赤泥吸附 Cr(VI)的研究[D]. 郑州: 河南大学(硕士论文), 2012.
- [14] Ye J, Zhang P Y, Hoffmann E, et al. Comparison of response surface methodology and artificial neural network in optimization and prediction of acid activation of Bauxsol for phosphorus adsorption[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, 225(12): 2225.
- [15] Paramguru R K, Rath P C, Misra V N. Trends in red mud utilization—a review[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2004, 26(1): 1-29.
- [16] Liu Y J, Naidu R, Ming H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases[J]. *Geoderma*, 2011, 163(1-2): 1-12.
- [17] Conley D J, Paerl H W, Howarth R W, et al. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus[J]. *Science*, 2009, 323(5917): 1014-1015.
- [18] Liu Y, Tay J H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment[J]. *Biotechnology Advances*, 2004, 22(7): 533-563.
- [19] Akay G, Keskinler B, Çakıcı A, et al. Phosphate removal from water by red mud using crossflow microfiltration[J]. *Water Research*, 1998, 32(3): 717-726.
- [20] Oguz E. Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 114(1-3): 131-137.
- [21] Lan Y Z, Zhang S, Wang J K, et al. Phosphorus removal using steel slag[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2006, 19(6): 449-454.
- [22] 朱春雷. 粒状赤泥吸附剂研制及其在水处理中的应用研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心(博士论文), 2007.
- [23] 辛杰, 裴元生, 王颖, 等. 几种吸附材料对磷吸附性能的对比研究[J]. *环境工程*, 2011, 29(4): 30-34.
- [24] 张志峰, 吴浩汀. 赤泥处理含磷废水的试验研究[J]. *安全与环境工程*, 2005, 12(4): 49-51, 55.
- [25] 陈程, 吴永贵, 钱晓莉, 等. 赤泥对含磷废水中磷的去除效果及其影响因素研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(6): 152-155.
- [26] 史丽, 彭先佳, 栾兆坤, 等. 活化赤泥去除猪场废水生化处理出水中的磷和重金属[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(11): 2282-2288.
- [27] 叶捷. 活化赤泥制备及其磷酸盐吸附性能与机理研究[D]. 长沙: 湖南大学(博士论文), 2015.
- [28] 兰丽娟, 高修涛, 李晓强, 等. 烧结法赤泥用于废水除磷的研究[J]. *无机盐工业*, 2011, 43(8): 54-56, 62.
- [29] 李燕中, 刘昌俊, 栾兆坤, 等. 活化赤泥吸附除磷及其机理的研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(11): 1775-1779.
- [30] Shiao S J, Akashi K. Phosphate removal from aqueous solution from activated red mud[J]. *Journal(Water Pollution Control Federation)*, 1977, 49(2): 280-285.
- [31] Li Y Z, Liu C J, Luan Z K, et al. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 374-383.
- [32] Liu C J, Li Y Z, Luan Z K, et al. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(10): 1166-1170.
- [33] 李晔, 张猛, 朱丽, 等. 有机改性赤泥吸附剂的制备及除磷性能[J]. *金属矿山*, 2011, 40(9): 160-163.
- [34] 丁超峰, 陈建平, 盛彦清, 等. 复合赤泥在高浓度含磷废水处理中的应用[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(12): 4643-4647.
- [35] Ye J, Cong X N, Zhang P Y, 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.
- [36] 王春丽, 吴俊奇, 宋永会, 等. 活化赤泥颗粒吸附除磷的效能与机制研究[J]. *环境工程技术学报*, 2015, 5(2): 143-148.
- [37] 安全, 刘方, 杨爱江, 等. 赤泥及粉煤灰处理磷石膏堆场废水的方案筛选及评价[J]. *环境科学导刊*, 2011, 30(3): 67-70.
- [38] Zhao Y, Zhang L Y, Ni F, et al. Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal[J]. *Desalination*, 2011, 273(2-3): 414-420.
- [39] 陈静, 何绪文, 张书武, 等. 聚合氯化铝絮凝剂深度除磷实验研究[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(8): 31-34.
- [40] Ni F, He J S, Wang Y B, et al. Preparation and characterization of a cost-effective red mud/polyaluminum chloride composite coagulant for enhanced phosphate removal from aqueous solutions[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 6: 158-165.
- [41] 罗道成, 安静. 赤泥负载铈吸附剂的制备及其应用[J]. *矿业工程研究*, 2012, 27(1): 75-79.
- [42] Zamparas M, Zacharias I. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 496: 551-562.
- [43] 程雅靖, 单保庆, 张洪, 等. 赤泥在控制沉积物磷释放中的应用研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(7): 1180-1184.
- [44] 程雅靖, 单保庆, 张洪, 等. 赤泥投加控制河道底泥磷释放的影响因素[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(3): 761-766.
- [45] 喻阳华, 陈程, 吴永贵, 等. 红枫湖沉积物大容积高水位条件下薄层覆盖材料的污染原位控制效果[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(2): 689-696.