

赤泥脱碱及功能新材料研究进展

张以河* 王新珂 吕凤柱 周凤山 佟望舒 胡应模 张安振 陆荣荣

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 非金属矿物与固废资源材料化利用北京市重点实验室, 非金属矿物与工业固废资源综合利用全国循环经济工程实验室, 矿物岩石材料开发应用国家专业实验室, 北京 100083)

摘要 氧化铝生产过程中产生的赤泥已成为制约铝行业可持续发展的瓶颈。随着铝工业的发展, 赤泥的堆存量越来越大, 赤泥的综合利用显得尤为迫切。为了解决国内外赤泥的堆存现状及产生的危害, 国内外对赤泥资源化利用作了研究, 赤泥可以用于生产建筑材料、陶瓷制品、微晶玻璃、路基及防渗材料、硅钙肥、吸附材料和提取有价金属。重点介绍了近年来赤泥脱碱实验研究、赤泥填充塑料、赤泥多元絮凝剂联产复合白炭黑、赤泥免烧和烧结蜂窝多孔材料、抗菌材料载体、赤泥脱硫与固硫材料、赤泥用于炼铁氧化球团黏结剂等研究新进展。对赤泥进行减量化、资源化利用不仅能减少其对环境污染, 还可缓解我国铝土矿资源短缺等问题。

关键词 赤泥; 脱碱; 塑料填料; 絮凝剂; 多孔材料; 脱硫; 微晶玻璃

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)07-3383-08 DOI 10.12030/j.cjee.201502139

Study progress of alkali removal from red mud and novel functional materials

ZHANG Yihe* WANG Xinke LYU Fengzhu ZHOU Fengshan TONG Wangshu

HU Yingmo ZHANG Anzhen LU Rongrong

(National Laboratory of Mineral Materials, National Circular Economy Engineering Laboratory of Comprehensive Utilization of Industrial Solid Wastes and Non Metallic Minerals, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract Red mud, the waste produced during the extraction of alumina, has inhibited the development of the aluminum industry. In order to develop the alumina industry, various ways must be found to utilize the red mud, as storing the large quantities produced is a problem. Worldwide, researches have been done on utilizing this red mud. Applications include as raw material for building materials, ceramic products, glass ceramics, roadbed and impervious materials, silicon fertilizer, and as adsorption materials for extracting valuable metals. The present study mainly introduces the progress of researches on red mud, such as dealkalization and the preparation of polymer composites, carbon-white by the cogeneration of multiple flocculants, burned and unburned cellular materials, carriers of antibacterial material, desulfurization and sulfur fixation materials, and the binding of oxidized pellets. Reducing and utilizing red mud in multiple ways would reduce environmental pollution and solve the shortage of bauxite resources.

Key words red mud; dealkalization; plastic packing; flocculant; porous materials; desulfurization; glass ceramics

赤泥是氧化铝生产过程中产生的强碱性副产物, 是我国排放量最大的工业固体废弃物之一^[1-4]。根据氧化铝生产工艺的不同, 产生的赤泥分为烧结法、拜耳法和联合法赤泥^[5]。截止 2011 年底我国赤泥累计堆存量约为 2.79 亿 t, 在 2007—2011 年的 5 年间, 平均增幅为 16.1%, 2011 年排放量达到 4 260 万 t, 比 2007 年增加 82%, 但综合利用率仅为 5.24%^[6]。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA06A109)

收稿日期: 2015-02-28; 修订日期: 2015-03-18

作者简介: 张以河(1964—), 男, 博士, 教授, 研究方向: 资源综合利用与环境能源新材料, 包括矿物高分子复合材料、石墨烯与纳米复合光催化材料、固废与矿物资源材料化利用。E-mail: zyh@cugb.edu.cn

* 通讯联系人

目前,国内外氧化铝厂大都将赤泥输送堆场,筑坝湿法堆存,该法易使大量废碱液渗透到附近农田,造成土壤碱化等,污染地表地下水;另一种常用的方法是将赤泥干燥脱水 and 蒸发后干法堆存^[7],这虽然减少了堆存量,但处理成本增加,并仍需占用土地,同时有些地方雨水充足,也容易造成土地碱化及水系的污染^[8-9]。拜耳法赤泥的颗粒细、脱水性差并且凝结的赤泥块体强度较低,当筑坝高度增加时,下部赤泥在上部赤泥重力作用下,会出现渗水和变形,很容易发生漏坝、垮坝事故^[10]。由于赤泥组成的复杂性,其中含有 Al_2O_3 、 Na_2O 、 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 等,赤泥附液中含有 Al_2O_3 、 Na_2O 、 Na_2O_k 、 SiO_2 、 CO_2 、 NaCl 和 H_2O 等,尤其是拜耳法赤泥,其碱含量(以 Na_2O 计算)为 10%。因此,对赤泥进行综合利用研究既能解决生态环境问题,又能带来可观的社会经济价值。

1 国内外赤泥利用现状及存在问题

长期以来,国内外学者对赤泥的资源化利用做了大量的研究工作,对赤泥的资源化利用主要有以下几类:

1.1 生产建筑材料

颜祖兴^[11]对水泥-赤泥混凝土开发应用进行了研究,结果表明,赤泥代替水泥用量少于 1/3 时,制备的混凝土的强度,特别是抗折强度与普通水泥混凝土强度相当。杨久俊等^[12]研究了赤泥复合硅酸盐水泥的力学性能及其放射性,结果显示,赤泥复合硅酸盐水泥的力学性能随着赤泥加入量的增加而下降,且复合水泥经水化固化后,其放射性得到有效的改善。当赤泥加入量不大于 20% 时,复合水泥符合 42.5 等级水泥的要求,且其内照射指数和外照射指数均小于 1,作为建筑材料使用不受限制。

丁培^[13]研究了以赤泥为主要原料,以粉煤灰、煤矸石和页岩等为主要原料,制备了性能优良的系列赤泥质陶瓷清水砖。王梅^[14]以赤泥和粉煤灰为主要原料,利用石灰、石膏和普通硅酸盐水泥为固化剂和激发剂,制备赤泥粉煤灰免烧砖。吴建峰等^[15]利用山东铝业公司提供的烧结法赤泥和拜耳法赤泥制备了具有保温功能的陶瓷砖,其中烧结法赤泥和拜耳法赤泥的总掺量达 60% (质量分数) 以上。

1.2 生产陶瓷制品

赤泥可用于生产微晶玻璃^[16]。杨家宽等^[17]利用赤泥和粉煤灰 2 种工业废渣制备微晶玻璃材料,

赤泥的掺量控制在 50% 以上,2 种废渣的总加入量可以达到 90% 以上,当控制基础玻璃料中的 SiO_2 含量在 31% ~ 44%, CaO 含量在 25% ~ 31%, 可以获得 1 380 °C 较低的熔化温度以及玻璃熔料较好的流动性和成型性。

张全鹏等^[18]使用钢渣和赤泥两种工业废渣,在不外加晶核剂和助熔剂的情况下,钢渣和赤泥的总用量达到 90%, 制备的微晶玻璃主晶相为钙铝黄长石,次晶相为钙铁透辉石,晶体为颗粒状和块状,尺寸在 0.2 ~ 1 μm 之间。当钢渣掺量为 50% 时获得的微晶玻璃机械性能最好,抗折强度可达 161.57 MPa,显微硬度为 839.5 MPa。

赤泥可用于生产陶瓷。蒋述兴等^[19]利用赤泥、高岭土和石英砂,经压制成型制备出抗压强度为 144.4 MPa 的建筑陶瓷。徐晓虹等^[20]以赤泥为主要原料,制备出高性能的赤泥质陶瓷内墙砖,性能达到《白色陶质釉面砖》(GB 4100-1983) 标准。

赤泥可用于生产烧胀陶粒。赵建新等^[21]以拜耳法赤泥为主要原料,通过添加废玻璃、粉煤灰等固体废弃物,再加入少量的添加剂制备出外表面玻璃化程度良好、内部孔隙比较均匀的烧胀陶粒。谢襄漓等^[22]以赤泥为主要原料,用自然冷却和快速冷去方式分别制备出烧胀陶瓷,在特定工艺条件下可以得到烧胀赤泥轻质陶粒。陶粒的膨胀率达到 160% ~ 175%, 吸水率 7% ~ 14%, 筒压强度 210 ~ 312 MPa, 颗粒密度为 1 100 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

1.3 赤泥填充聚氯乙烯材料

赤泥填充聚氯乙烯材料^[23-24] (简写赤泥 PVC) 是近年来新兴的一种高分子复合材料,该材料的主要特点是将氧化铝厂的赤泥废渣作为填充物质,填充到 PVC 树脂。赤泥中的硅、钙是 PVC 优质填充剂。其成本较低、整套工艺简单,适合大规模推广和应用,同时还能消除制备聚氯乙烯材料对环境的污染,最为明显的是其耐热老化性能优于普通 PVC 塑料产品,使用寿命一般比普通 PVC 材料高出 2 ~ 3 倍的时间。

1.4 赤泥用于路基材料及防渗材料

赤泥具有一定的固化性质,还可用来做路基材料。齐建召等^[25]利用粉煤灰和石灰做固化材料加入赤泥来做路基材料,赤泥、粉煤灰和石灰按一定配比混合而成的赤泥道路基层材料强度可满足高等级公路的要求,7 d 饱水抗压强度均能达到现行《公路路面基层施工技术规范》(JTJ 034-2000)^[26] 中石灰

粉煤灰稳定土大于 0.8 ~ 1.1 MPa 的强度标准,且冻融后材料重量损失在 1% 以下。

赤泥可用作防渗材料。山东铝业公司在建设赤泥堆场时,考虑到堆场运行后将下游地下水体造成污染。为此,采用赤泥、石灰质量配比为 1:9 的防渗垫层进行防渗^[27]。

1.5 生产硅钙肥

赤泥中富含一定量的硅元素可作为肥料使用,其作用原理是通过改善植物的细胞组织,使植物形成硅化细胞,从而可以达到提高产量、改善作物颗粒品质的目的^[28]。河南科技学院硅肥工程技术中心蔡德龙等^[29]以郑州铝厂的赤泥为主要原料,通过外加一定量的添加剂,经过混合、干燥和球磨等工艺制备成硅肥。并将此种赤泥硅肥用于黄淮海平原的花生种植,由于肥料中含有大量的 SiO₂ 和 CaO,能够促进花生的生长。

1.6 制备吸附材料

赤泥可用于制备水处理吸附剂^[30-31]。LOPEZ 等^[32]用赤泥与硬石膏的混合物,加水制成在水溶液中稳定性好的吸附剂,这种吸附剂对重金属离子 Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺ 吸附性能较强。CENGLOGLU 等^[33]用赤泥吸附水体中的氟化物,经 HCl 活化处理的赤泥对水体中氟的去除效率为 82%。郑雁等^[34]研究了山东赤泥对废水中氟离子的吸附性能。实验结果表明,赤泥对废水中的氟离子有很好的吸附能力,在 30 ℃ 条件下赤泥对氟的饱和吸附量达到 11.49 mg · g⁻¹,氟的去除率达到 95% 以上。

利用赤泥为主要原料也可制备高性价比的脱硫材料、固硫材料。这些产品可应用于热电厂、冶炼厂等领域,用量大、附加值高^[35]。王雪等^[36]利用烧结法赤泥对煤炭燃烧的固硫作用进行了研究,温度控制在 540 ~ 610 ℃,钙硫比值为 1.7 ~ 2.5,可以使固硫率达到 80% 以上。

赤泥可用于治理 SO₂、H₂S 和 CO₂ 废气。于绍忠等^[37]将赤泥用于热电厂烟气脱硫,在喷淋塔内用赤泥喷淋吸收 SO₂,处理前后 SO₂ 质量浓度分别为 5 987 mg · m⁻³ 和 1 146 mg · m⁻³。由于赤泥中含有 30% 左右的 Fe₂O₃,其中以水合氧化铁形式存在的 Fe₂O₃ 对 H₂S 具有很强的吸附能力^[38]。

1.7 提取有价金属

张江娟等^[39]将赤泥先用盐酸浸出,浸出液回收绝大部分的钪、铁和铝,浸出后的残渣用浓硫酸分解,酸解液回收钪及其余部分的钪。李朝祥^[40]报道

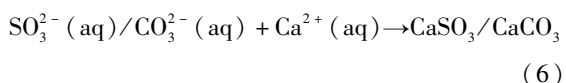
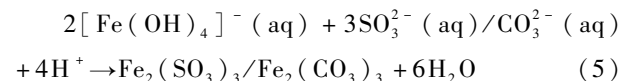
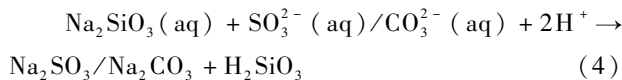
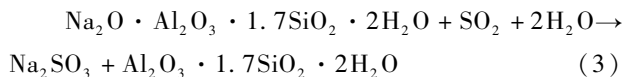
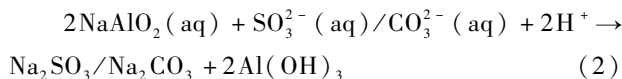
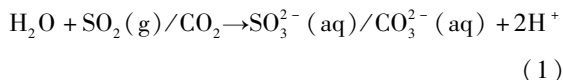
了从我国平果铝赤泥中回收铁半工业性试验取得成功,工艺采用 SLON 型脉动高梯度磁选机作选别设备,铁回收率为 16% ~ 36%。CENGLOGLU 等^[41]研究了赤泥经盐酸溶解后用离子交换膜回收和富集铝、钛和铁等。SMIRNOV 等^[42]研究了一种树脂在赤泥矿浆中吸附-溶解新工艺回收富集钪、铀和钍。

由于赤泥产出量因铝土矿石的品位、生产方法和技术水平的不同有很大变化,致使其利用过程很难形成行之有效的共性技术,使其综合利用难以借鉴其他领域一些成熟的工艺、技术和设备,导致大多数赤泥综合利用工艺只停留在低层次简单、粗放的技术上^[43]。

2 赤泥脱碱及材料化利用研究新进展

2.1 赤泥脱碱研究

综合赤泥得不到大规模利用的原因是碱含量高,用赤泥制砖会造成泛霜,用于制水泥由于碱含量高用量受到限制,为了解决赤泥利用难的问题,重中之重是解决赤泥泛霜问题。研究探讨了碱性废弃物赤泥的常压酸法脱碱绿色环保工艺。王新珂等^[44-45]利用燃煤锅炉产生的富含 SO₂、CO₂ 以及 NO_x 的酸性烟气中和赤泥中的强碱性,并且燃煤锅炉使用过程排出大量热量,可使锅炉的排温在一定程度提供工艺的热源。既解决脱硫脱硝脱碳问题,降低并节约能源损耗,也同时以废治废达到处理赤泥中碱(以 Na₂O 计)的目的。实验中赤泥的碱剩余量(Na₂O)在 2% (质量分数)以下,脱碱率在 80% 左右^[46]。此外,赤泥中含有碱性物质如偏铝酸钠(NaAlO₂)、Na₂O · Al₂O₃ · 1.7SiO₂ · 2H₂O 等,可与废气中酸性气体反应,反应式如下:



2.2 赤泥填充改性塑料

赤泥复合材料可广泛用于建筑、园林设施、工业包装盘等领域。在赤泥/PVC 研究基础上,ZHANG 等^[47]研究了赤泥/聚丙烯矿物负载复合材料的力学和热学性能,结果表明,在一定范围内,随着赤泥含量的升高,复合材料的冲击强度、断裂伸长率下降,弯曲强度上升,拉伸强度在 15% 达到最大值,热变形温度和维卡软化点温度都有所提高。LIU 等^[48]研究使用双螺杆基础制备了一系列赤泥/聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)复合材料,赤泥添加量到 30%,复合材料的晶化温度和熔化温度分别增加到 96.5 °C 和 125.67 °C,相关样品实物图如图 1 所示。



图1 赤泥/高分子复合材料实物图

Fig. 1 Physical map of red mud/polymer composite

2.3 利用赤泥制备多元絮凝剂和复合白炭黑

利用赤泥进行酸浸,溶解出铝、铁等元素,其中铝、铁的浸出率达到 85% 以上,再加入铝酸钙或氢氧化钠等碱类调节溶液的盐基度和铁、铝含量,得到具有一定碱化度和铝/铁比的多元无机絮凝剂,在工业水处理过程中具有吸附力强、絮凝体形成速度快、矾花密实、沉降速度快、COD 的去除率高等显著特点^[49-50]。LU 等^[51-52]利用无机絮凝剂中的铝、铁等元素,通过添加少量矿物材料和高分子聚合复配转化成综合效果良好的水处理用多元复合絮凝剂。制备的多元复合絮凝剂样品见图 2。WANG 等^[53]利用多元复合絮凝剂处理稠油废水,优化处理实验中,COD 去除率、浊度在一定范围得到降低。

赤泥经酸浸之后还剩余 30% 左右的残渣,为了实现赤泥的清洁利用,利用酸浸废渣制备复合白炭黑并对其进行了改性和橡胶补强实验^[54]。利用十二烷基苯磺酸钠改性后的白炭黑粒度分布均匀、比表面积较大,可用于丁苯橡胶补强。

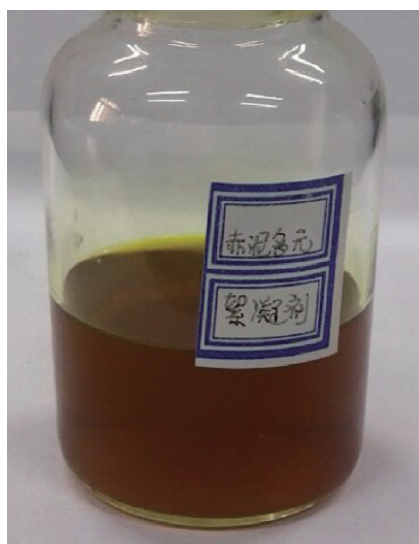


图2 赤泥多元复合絮凝剂实物图

Fig. 2 Physical map of flocculant

2.4 利用赤泥制备免烧、烧结多孔材料

2.4.1 赤泥制备烧结材料

赤泥具有胶结孔架结构,内部形成了凝聚体空隙、集粒体空隙和团聚体空隙,使得赤泥的比表面积高达 $40 \sim 70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在水介质中稳定性较好。LYU 等^[55]利用赤泥为主要原料,膨润土、粉煤灰与赤泥混合,烧结使熔融的原料均匀发泡膨胀,切割制品而成。制备的多孔材料孔尺寸在 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 。GUO 等^[56]利用赤泥、粉煤灰烧制的多孔材料在优化条件下,抗压强度明显提高 $0.33 \sim 2.74 \text{ MPa}$ 。

邢净等^[57]将赤泥和石英砂在 1300°C 下熔制成基础玻璃,赤泥添加量达到 65%,经粉磨、筛选后,通过二次热处理获得了以钙铝榴石为主晶相的微晶玻璃。优化条件下,晶相含量较高,晶体生长较好,微晶体呈放射状排布,微晶玻璃的物理性能较好,体积密度和显微硬度达到一定要求。

2.4.2 赤泥制备免烧多孔材料

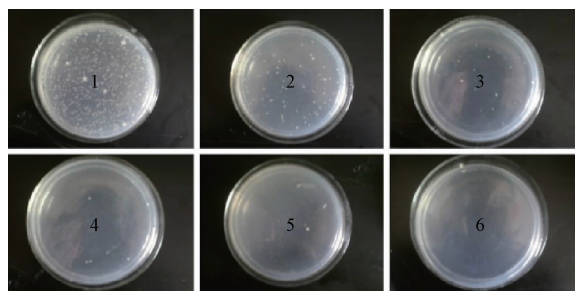
赤泥制备的多孔材料有着节能、环保等优点,烧结制备多孔材料还可用于污水处理载体,ZHANG 等^[58]采用造孔法和有机泡沫浸渍法两种造孔工艺制备了赤泥多孔材料,孔隙率分别达到 64% 和 72%,且利用有机泡沫浸渍法制备的赤泥多孔材料可以将废水中 PVA 的浓度降低 26%。

2.5 抗菌材料和固硫材料研究

2.5.1 赤泥抗菌材料

在空气治理方面,能主动吸附细菌并杀菌的材料是赤泥利用的一个新发展方向。本研究组以拜耳

法赤泥为抗菌剂载体、红色颜料和填料制备出抗菌塑料母粒^[59]。将抗菌剂加入水中充分溶解,然后与赤泥搅拌并进行离子交换,将获得的絮状浆体在烘箱中烘干、研磨至 150 目以下,而后抗菌剂粉体和树脂或塑料共混,采用双螺杆挤出机等设备进行造粒,即得到抗菌母料,并采用注射成型制备抗菌塑料。所制备的抗菌塑料色泽均一,具有较好的力学、热学以及抗菌性能。ZHEN 等^[60]通过在赤泥中添加锌盐研究制备新型抗菌材料。结果表明,制备出的新型抗菌材料抑菌率达到 99% 以上^[61-62]。YANG 等^[63-64]利用赤泥制备载银、载锌蜂窝多孔材料,研究其杀菌、机械性能,杀菌率达到 98% 以上,图 3 所示,按从左到右、从上到下顺序研究了以赤泥制备的载银蜂窝多孔材料杀菌性能的效果。



注:1~6 表示大肠杆菌在赤泥蜂窝陶瓷材料(Ag⁺负载)

培养过程中随 Ag⁺负载量增加而逐渐减少。

图 3 蜂窝陶瓷材料的照片(Ag⁺负载)与大肠杆菌培养

Fig.3 Photographs of honeycomb ceramic materials(Ag⁺-loaded) cultured with *E. coli*.

2.5.2 赤泥固硫材料

周风山等^[65]通过对拜耳法赤泥改性处理,利用调质赤泥、白云石、蛭石等粉体制备调质赤泥-矿物材料协同燃煤固硫剂,固硫率达到 80%,使拜耳法赤泥的利用率得到提高,同时有效地减少燃煤排放的 SO₂ 气体。研究过程中采用如下固硫率公式:

$$\eta = \frac{m_2 \cdot S_{a,d}}{m_1 \cdot S_{t,ad}} \times 100\% \quad (7)$$

式中: m_1 为实验煤样质量,g; m_2 为燃烧后灰渣总质量,g; $S_{a,d}$ 为灰渣的硫含量,%; $S_{t,ad}$ 为实验煤样的全硫含量,%。

2.6 基于赤泥制备炼铁用氧化球团粘结剂

经过大量的研究,本课题组利用赤泥中铁元素,研究将赤泥、含铁膨润土和石灰石尾矿一定比例混合烧结,成功地制备了炼铁用氧化球团粘结剂^[66]。通过对氧化球团研究,可以有效地降低球团粘结剂

成本、提高球团矿品质,部分替代膨润土作为球团粘结剂,减少了其对周边环境的影响,将为企业带来良好的经济效益。

3 结 论

综合赤泥利用情况来看,规模化利用仍然是今后赤泥利用的主要思路,而根据市场情况在有条件的地区开发高附加值利用也是一种必不可少的途径,所以开展能大规模利用赤泥的研究是需要迫切进行的工作。

在今后的研究中,赤泥作为一种潜在的资源,在建筑领域及塑料行业有望规模化应用。考虑赤泥的产出地及附近环境开发问题,可积极开发赤泥短运输半径的产品及相关利用技术,避免赤泥利用过程的二次污染,同时降低赤泥的利用成本,实现赤泥的零排放。

结合现今建设资源节约型、环境友好型的社会需求,综合国内外有关氧化铝行业的发展状况,对赤泥综合利用方面进行研究。所以从长远来看,赤泥综合利用才是解决其环境污染和安全隐患的治本之策,是中国铝工业可持续发展的必由之路,对于氧化铝行业的健康可持续发展具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] 王庆飞,邓军,刘学飞,等. 铝土矿地质与成因研究进展. 地质与勘探,2012,48(3):430-448
WANG Qingfei, DENG Jun, LIU Xuefei, et al. Review on research of bauxite geology and genesis in China. Geology and Exploration,2012,48(3):430-448 (in Chinese)
- [2] 梁汉轩,鹿爱莉,李翠平,等. 我国铝土矿贫矿资源的开发利用条件及方向. 中国矿业,2011,20(7):10-13
LIANG Hanxuan, LU Aili, LI Cuiping, et al. Conditions and directions for utilization of low-grade bauxite in China. China Mining Magazine,2011,20(7):10-13 (in Chinese)
- [3] 孟健寅,王庆飞,刘学飞,等. 山西交口县庞家庄铝土矿矿物学与地球化学研究. 地质与勘探,2011,47(4):593-604
MENG Jianyin, WANG Qingfei, LIU Xuefei, et al. Mineralogy and geochemistry study of the Pangjiazhuang bauxite deposit in Jiaokou County, Shanxi Province. Geology and Exploration,2011,47(4):593-604 (in Chinese)
- [4] 吴建业,李昊. 我国铝工业进出口贸易研究. 中国矿业,2011,20(S):32-36
WU Jianye, LI Hao. Import and export trade of China aluminum industry. China Mining Magazine,2011,20(S):32-36

- (in Chinese)
- [5] 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.过程工程学报,2009,9(S1):459-464
NAN Xiangli,ZHANG Ting'an,LIU Yan,et al. Main categories of red mud and its environmental impacts. The Chinese Journal of Process Engineering,2009,9(S1):459-464 (in Chinese)
- [6] 中国资源综合利用协会.2010—2011年度大宗工业固体废物综合利用发展报告.北京:中国轻工业出版社,2012
- [7] ORESCANIN V.,NAD K.,MIKELIC L.,et al. Utilization of bauxite slag for the purification of industrial wastewaters. Process Safety and Environmental Protection,2006,84(4):265-269
- [8] 杨绍文,曹耀华,李清.氧化铝生产赤泥的综合利用现状及进展.矿产保护与利用,1999(6):46-49
YANG Shaowen,CAO Yaohua,LI Qing. The current situation and progress: Multipurpose utilization of red mud from alumina production. Conservation and Utilization of Mineral Resources,1999(6):46-49(in Chinese)
- [9] 贺深阳,蒋述兴,汪文凌.我国赤泥建材资源化研究进展.轻金属,2007(12):1-5
HE Shenyang,JIANG Shuxing,WANG Wenling. Research progress of utilizing red mud as resource of building material in China. Light Metals,2007(12):1-5(in Chinese)
- [10] 李小平.平果铝赤泥堆场的边坡环境问题与治理对策研究.有色金属(矿山部分),2007,59(2):29-31
LI Xiaoping. Study on side slope environment problems and the countermeasure of Pingguo red mud disposal field. Nonferrous Metals(Mining Section),2007,59(2):29-31 (in Chinese)
- [11] 颜祖兴.水泥赤泥混凝土开发应用研究.混凝土,2000(10):18-20
YAN Zuxing. The application and research of cement-red mud concrete. Concrete,2000(10):18-20(in Chinese)
- [12] 杨久俊,张磊,侯雪洁,等.赤泥复合硅酸盐水泥的力学性能及其放射性研究.天津城市建设学院学报,2012,18(1):52-55
YANG Jiujun,ZHANG Lei,HOU Xuejie,et al. Research in mechanical properties and radioactivity of compound cement with red mud. Journal of Tianjin Institute of Urban Construction,2012,18(1):52-55(in Chinese)
- [13] 丁培.系列赤泥质陶瓷清水砖的研究.武汉:武汉理工大学硕士学位论文,2007
DING Pei. Research on the ceramic simple brick of red mud. Wuhan: Master Dissertation of Wuhan University of Technology,2007(in Chinese)
- [14] 王梅.赤泥粉煤灰免烧砖的研制.武汉:华中科技大学硕士学位论文,2005
WANG Mei. Research on producing non-fired bricks by red mud and fly ash. Wuhan: Master Dissertation of Huazhong University of Science and Technology,2005(in Chinese)
- [15] 吴建锋,罗文辉,徐晓虹,等.赤泥陶瓷保温砖的制备及结构与性能.武汉理工大学学报,2008,30(5):15-18
WU Jianfeng,LUO Wenhui,XU Xiaohong,et al. Preparation of the thermal insulating red mud ceramic bricks and its microstructure and performance. Journal of Wuhan University of Technology,2008,30(5):15-18(in Chinese)
- [16] 吴建锋,冷光辉,滕方雄,等.熔融法制备赤泥质微晶玻璃的研究.武汉理工大学学报,2009,31(6):5-8
WU Jianfeng,LENG Guanghui,TENG Fangxiong,et al. Research on red mud glass-ceramics by the melting method. Journal of Wuhan University of Technology,2009,31(6):5-8(in Chinese)
- [17] 杨家宽,张杜杜,肖波,等.高掺量赤泥-粉煤灰微晶玻璃研究.玻璃与搪瓷,2004,32(5):9-11
YANG Jiakuan,ZHANG Dudu,XIAO Bo,et al. Study on glass-ceramics mostly made from red mud and fly ash. Glass & Enamel,2004,32(5):9-11(in Chinese)
- [18] 张全鹏,刘立强,井敏,等.钢渣-赤泥微晶玻璃的制备及性能.材料科学与工程学报,2013,31(6):896-900
ZHANG Quanyang,LIU Liqiang,JING Min,et al. Preparation and mechanical properties of steel slag and red mud glass-ceramic. Journal of Materials Science & Engineering,2013,31(6):896-900(in Chinese)
- [19] 蒋述兴,贺深阳.利用赤泥制备建筑陶瓷.桂林工学院学报,2008,28(3):385-388
JIANG Shuxing,HE Shenyang. Building ceramics production from red-mud. Journal of Guilin University of Technology,2008,28(3):385-388(in Chinese)
- [20] 徐晓虹,滕方雄,吴建锋,等.赤泥质陶瓷内墙砖的制备及结构研究.陶瓷学报,2007,28(3):164-170
XU Xiaohong,TENG Fangxiong,WU Jianfeng,et al. The preparation and study of red mud ceramic interior tile and its microstructure. Journal of Ceramics,2007,28(3):164-170(in Chinese)
- [21] 赵建新,王林江,谢襄漓.利用拜耳法赤泥制备烧胀陶粒的研究.矿产综合利用,2009(4):41-45
ZHAO Jianxin,WANG Linjiang,XIE Xiangli. Preparation of sintering-expanded haydite with red mud from bayer process. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2009(4):41-45(in Chinese)
- [22] 谢襄漓,王林江,赵建新,等.烧胀赤泥陶粒的制备.桂

- 林工学院学报, **2008**, 28(2):196-199
- XIE Xiangli, WANG Linjiang, ZHAO Jianxin, et al. Production of sintering-expanded haydite with red mud. Journal of Guilin University of Technology, **2008**, 28(2):196-199 (in Chinese)
- [23] 李国昌, 王萍, 张秀英, 等. 赤泥对聚氯乙烯软膜透光率的影响. 非金属矿, **2001**, 24(4):28-29
- LI Guochang, WANG Ping, ZHANG Xiuying, et al. Influence of red slag filler on transmissivity of polyvinyl chloride film. Non-Metallic Mines, **2001**, 24(4):28-29 (in Chinese)
- [24] 王勇, 陈光莲, 周田君, 等. 赤泥聚氯乙烯材料耐热老化性能影响因素的探索. 粉煤灰, **2000**(4):12-13
- WANG Yong, CHEN Guanglian, ZHOU Tianjun, et al. Exploration of factors affecting heat resistance and ageing resistance of red mud-PVC composite. Coal Ash, **2000**(4):12-13 (in Chinese)
- [25] 齐建召, 杨家宽, 王梅, 等. 赤泥做道路基层材料的试验研究. 公路交通科技, **2005**, 22(6):30-33
- QI Jianzhao, YANG Jiakuan, WANG Mei, et al. Experiment research on road base material of red mud. Journal of Highway and Transportation Research and Development, **2005**, 22(6):30-33 (in Chinese)
- [26] 中华人民共和国交通部. JTJ 034-2000 公路路面基层施工技术规范. 北京:人民交通出版社, **2000**
- [27] 刘国爱, 郝建军. 山东铝业公司第二赤泥堆场地下水环境影响评价. 山东地质, **2000**, 16(3):30-35
- LIU Guo' ai, HAO Jianjun. Appraisalment of No. 2 red-mud-heap field effect on underground water environment. Geology of Shandong, **2000**, 16(3):30-35 (in Chinese)
- [28] 余启名, 周美华, 李茂康, 等. 赤泥的综合利用及其环保功能. 江西化工, **2007**(4):125-127
- YU Qiming, ZHOU Meihua, LI Maokang, et al. Comprehensive utilization of red mud and its application in environmental protection. Jiangxi Chemical Industry, **2007**(4):125-127 (in Chinese)
- [29] 蔡德龙, 钱发军, 邓挺, 等. 硅肥对花生增产作用试验研究:以黄河冲积平原土壤为例. 地域研究与开发, **1995**, 14(4):48-51
- CAI Delong, QIAN Fajun, DENG Ting, et al. An approach on influences for dynamic state of green vegetation of urban to sustainable development of urban environmental supported by RS and GIS. Areal Research and Development, **1995**, 14(4):48-51 (in Chinese)
- [30] 王海峰, 毛小浩, 赵平源. 工业废酸与高铁赤泥制取聚合氯化铝铁的实验研究. 贵州大学学报(自然科学版), **2006**, 23(3):323-325
- WANG Haifeng, MAO Xiaohao, ZHAO Pingyuan. Researching of application of polymerized aluminum ferrum chloride producing with high-iron red mud and discard the hydrochloric acid. Journal of Guizhou University (Natural Sciences), **2006**, 23(3):323-325 (in Chinese)
- [31] 罗道成, 易平贵, 陈安国, 等. 用氧化铝厂赤泥制备高效混凝剂聚硅酸铁铝. 环境污染治理技术与设备, **2002**, 3(8):33-35
- LUO Daocheng, YI Pinggui, CHEN Anguo, et al. Preparation of high efficient coagulant of polysilicate aluminum ferrite using red mud in a alumina plant. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, **2002**, 3(8):33-35 (in Chinese)
- [32] LÓPEZ E., SOTO B., ARIAS M., et al. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. Water Research, **1998**, 32(4):1314-1322
- [33] ÇENGELÖĞLÜ Y., KIR E., ERSÖZ M. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. Separation and Purification Technology, **2002**, 28(1):81-86
- [34] 郑雁, 郑红, 赵磊, 等. 赤泥除氟效果及吸附特性研究. 有色矿冶, **2008**, 24(5):38-41
- ZHENG Yan, ZHENG Hong, ZHAO Lei, et al. Study on the adsorption effect and characteristics of fluorine by red mud. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, **2008**, 24(5):38-41 (in Chinese)
- [35] 朱光俊, 梁中渝, 邓能运, 等. 燃煤助燃添加剂的研究现状分析//全国能源与热工学术年会论文集. 贵阳:中国金属学会, **2008**:497-499
- [36] 王雪, 包新华, 郑爱新. 赤泥对煤炭燃烧固硫作用的研究. 粉煤灰综合利用, **2010**(6):23-25
- WANG Xue, BAO Xinhua, ZHENG Aixin. Study on the sulfur fixation of coal burning by red mud. Fly Ash Comprehensive Utilization, **2010**(6):23-25 (in Chinese)
- [37] 于绍忠, 满瑞林. 赤泥用于热电厂烟气脱硫研究. 矿冶工程, **2005**, 25(6):63-65
- YU Shaozhong, MAN Ruilin. Application of red mud in flue gas desulfurization from thermal power plant. Mining and Metallurgical Engineering, **2005**, 25(6):63-65 (in Chinese)
- [38] WANG Xueqian, NING Ping. The manufacture of H_2S sorbent by using of waste metallurgy//Proceedings of the 5th International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry. Santiago, Chile, **2000**:9-13
- [39] 张江娟, 邓佐国. 从赤泥中综合回收有价金属的工艺研究. 南方冶金学院学报, **2004**, 25(2):75-78
- ZHANG Jiangjuan, DENG Zuoguo. Study on compound retrieve of valued metal from red mud. Journal of Southern

- Institute of Metallurgy, **2004**, 25(2):75-78 (in Chinese)
- [40] 李朝祥. 从平果铝赤泥中回收铁半工业性试验取得成功. 矿冶工程, **2000**, 20:58
- LI Chaoxiang. Successful recovery of iron semi industrial test of aluminium in the red mud from Pingguo. Mining and Metallurgical Engineering, **2000**, 20:58 (in Chinese)
- [41] ĆENGELOČ LU Y., KIR E., ERSÖN M. Recovery and concentration of Al(Ⅲ), Fe(Ⅲ), Ti(Ⅳ), Na(Ⅰ) from red mud. Journal of Colloid and Interface Science, **2001**, 244(2):342-346
- [42] SMIRNOV D. I., MOLCHANOVA T. V. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production. Hydrometallurgy, **1997**, 45(3):249-259
- [43] 南相莉, 张延安, 刘燕. 我国赤泥综合利用分析. 过程工程学报, **2010**, 10(S1):264-270
- NAN Xiangli, ZHANG Ting'an, LIU Yan. Analysis of comprehensive utilization of red mud in China. The Chinese Journal of Process Engineering, **2010**, 10(S1):264-270 (in Chinese)
- [44] 张以河, 吕凤柱, 王新珂, 等. 一种利用 CO₂ 与废酸联合处理拜耳法赤泥脱碱的方法: CN201310295802. 5. **2013-07-16**
- [45] 张以河, 王新珂, 吕凤柱, 等. 一种烟气联合碱性材料对赤泥脱碱的方法: CN201310468477. 8. **2013-03-25**
- [46] WANG Xinke, ZHANG Yihe, LYU Fengzhu, et al. Removal of alkali in the red mud by SO₂ and simulated flue gas under mild conditions. Environmental Progress & Sustainable Energy, **2015**, 34(1):81-87
- [47] ZHANG Yihe, ZHANG Anzhen, ZHEN Zhichao, et al. Red mud/polypropylene composite with mechanical and thermal properties. Journal of Composite Materials, **2011**, 45(26):2811-2816
- [48] LIU Leipeng, ZHANG Yihe, LYU Fengzhu, et al. Effects of red mud on rheological, crystalline, and mechanical properties of red Mud/PBAT composites. Polymer Composites, **2015**, doi: 10. 1002/pc. 23378
- [49] 周凤山, 马丽, 吴瑾光, 等. 一种络合剂及其制备方法与应用: CN03137209. 0. **2004-12-08**
- [50] 周凤山, 马丽, 吴瑾光, 等. 一种絮凝剂及其制备方法与应用: CN03136992. 8. **2006-05-26**
- [51] LU Rongrong, ZHANG Yihe, ZHOU Fengshan, et al. Research of leaching alumina and iron oxide from Bayer red mud. Applied Mechanics and Materials, **2012**, 151:355-359
- [52] LU Rongrong, ZHANG Yihe, ZHOU Fengshan, et al. Novel polyaluminum ferric chloride composite coagulant from Bayer red mud for wastewater treatment. Desalination and Water Treatment, **2013**, 52(40/41/42):7645-7653
- [53] WANG Xinke, ZHANG Yihe, LU Rongrong, et al. Novel multiple coagulant from Bayer red mud for oily sewage treatment. Desalination and Water Treatment, **2014**, 54(3):690-698
- [54] 张以河, 陆荣荣, 周凤山, 等. 一种利用赤泥制备多元絮凝剂联产复合白炭黑的方法: CN201310011449. 3. **2014-07-16**
- [55] LYU Guocheng, WU Limei, LIAO Libing, et al. Preparation and characterization of red mud sintered porous materials for water defluoridation. Applied Clay Science, **2013**, 74:95-101
- [56] GUO Yuxi, ZHANG Yihe, HUANG Hongwei, et al. Novel glass ceramic foams materials based on red mud. Ceramics International, **2014**, 40(5):6677-6683
- [57] 邢净, 李金洪, 张凯. 利用赤泥制备钙铝榴石微晶玻璃的实验研究. 矿物岩石地球化学通报, **2007**, 26(2):181-184
- XING Jing, LI Jinhong, ZHANG Kai. Experimental study on preparation of grossular glass-ceramics from red mud. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, **2007**, 26(2):181-184 (in Chinese)
- [58] ZHANG Yihe, CHEN Wei, LYU Guocheng, et al. Adsorption of polyvinyl alcohol from wastewater by sintered porous red mud. Water Science and Technology, **2012**, 65(11):2055-2060
- [59] 张以河, 张安振, 甄志超, 等. 一种赤泥填充的抗菌塑料母料及其复合材料: CN200910157204. 5. **2011-01-05**
- [60] ZHEN Zhichao, ZHANG Yihe, JI Junhui, et al. Novel functional materials with active adsorption and antimicrobial properties. Materials Letters, **2012**, 89:19-21
- [61] 张以河, 甄志超, 佟望舒, 等. 一种赤泥基主动吸附及杀菌材料的制备方法: CN201310295801. 0. **2015-01-21**
- [62] TONG Wangshu, ZHANG Yihe, ZHEN Zhichao, et al. Effects of surface properties of red mud on interactions with *Escherichia coli*. Journal of Materials Research, **2013**, 28(17):2332-2338
- [63] YANG Shaoxin, ZHANG Yihe, YU Jiemei, et al. Antibacterial and mechanical properties of honeycomb ceramic materials incorporated with silver and zinc. Materials & Design, **2014**, 59:461-465
- [64] YANG Shaoxin, ZHANG Yihe, YU Jiemei, et al. Multi-functional honeycomb ceramic materials produced from bauxite residues. Materials & Design, **2014**, 59:333-338
- [65] 周凤山, 刘阳, 胡应模, 等. 一种调质拜耳法赤泥-矿物材料协同燃煤固硫剂: CN201410098805. 4. **2014-07-23**
- [66] 张以河, 陆荣荣, 孟祥海. 一种基于赤泥及含铁矿物的球团粘结剂及其制备方法: CN201310011461. 4. **2014-07-16**