

Research Advances on Soil Formation of Bauxite Residues

Shengguo Xue, Xue'e Wu, Ling Huang, Nan Huang

School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha Hunan
Email: sgxue@csu.edu.cn, sgxue70@hotmail.com

Received: Feb. 27th, 2015; accepted: Mar. 6th, 2015; published: Mar. 10th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Bauxite residue mud (red mud) is an alkaline, saline-sodic byproduct of the Bayer process, in which alumina is extracted from bauxite. Global residue inventory will reach an estimated 3.0 billion tonnes in 2014. How to dispose the huge amount of bauxite residue is still a troublesome problem. Based on storage and utilization of bauxite residue, this paper discusses the problem of substrate amendment of bauxite residues, screening of tolerant plant species and microbe, and environment risk management in soil formation in bauxite residue. Further researches on soil formation of bauxite residues are proposed as well.

Keywords

Red Mud, Alumina, Bauxite Residues Disposal Area, Soil Formation

赤泥土壤化处置技术研究进展

薛生国, 吴雪娥, 黄玲, 黄楠

中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙
Email: sgxue@csu.edu.cn, sgxue70@hotmail.com

收稿日期: 2015年2月27日; 录用日期: 2015年3月6日; 发布日期: 2015年3月10日

摘要

赤泥是氧化铝工业生产过程中产生的高碱性废弃物，综合利用难度大，全球赤泥堆存量超过30亿吨，赤泥处置已成为限制氧化铝工业发展的瓶颈问题。论文在综合国内外氧化铝行业赤泥堆存现状和综合利用技术的基础上，分析了赤泥土壤化处置过程的基质改良、耐性植物筛选、环境风险防控等研究方向存在的问题，提出了未来赤泥土壤化处置技术研究关注的主要研究方向，这将为解决氧化铝工业生产过程赤泥的减排问题，维护金属矿冶区的生态安全提供科学依据。

关键词

赤泥，氧化铝，赤泥堆场，土壤化

1. 引言

铝是国民经济发展和国防建设必不可少的战略金属材料，也是产量和消费量最大的有色金属，广泛应用于航空航天、武器装备、交通运输、电力电子、建筑、包装等领域，与国民经济的关联度高达91%。氧化铝作为生产金属铝的基础原料，每生产1吨铝大约消耗近2吨氧化铝。赤泥是氧化铝工业生产过程中产生的高碱性废弃物，因其富含 Fe_2O_3 (20%~50%)呈红褐色，而称之为赤泥。在氧化铝生产过程中，铝土矿中的 Al_2O_3 组分进入溶液，而 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等杂质矿物以及添加剂石灰则通过反应以复杂化合物形式进入渣中形成赤泥，每生产1吨氧化铝产生1.0~2.0吨赤泥。根据氧化铝生产工艺的不同，赤泥主要分为烧结法赤泥和拜耳法赤泥两种。烧结法赤泥 CaO 含量高、碱和铁含量低，综合利用程度高，主要涉及有价金属资源回收、建筑材料制备、微晶玻璃研制、塑料热稳定性改良、烟气脱硫研究、环境修复材料等方面。由于赤泥利用率低，大量外排赤泥以堆存为主，2014年全球积存的待处理赤泥将达到30亿吨[1]。

国民经济的迅速发展直接拉动了对金属铝以及氧化铝的需求，我国是世界第一大氧化铝生产国和消费国，产量占世界总产量的39%，消费量占全球消费量的45%，目前我国已建成世界最大的氧化铝工业体系，年产生赤泥6000多万吨，赤泥堆存量已超过4.0亿吨。2010年匈牙利Ajkai Timfoldgyar氧化铝厂赤泥堆场溃坝事件，100万立方米赤泥外泄，流入多瑙河，造成“匈牙利史无前例的生态灾难”。我国赤泥堆场影响的土地面积已达数百平方公里，近年在贵州贵阳、广西靖西、山东聊城、山西交口、河南郑州等地相继发生了多起由于赤泥堆场引起的地下水和地表水污染事故，甚至诱发群体性事件，赤泥堆场的环境治理已成为我国当前所面临的紧迫任务之一。然而，赤泥堆场物理结构不良、有机质和养分缺乏、碱性强、盐分含量高，一般植物难以生长。因此，探索适宜的赤泥处置方式，开展赤泥土壤化技术研究，实现外排赤泥的规模化处置和赤泥堆场生态重建，对经济安全地消除赤泥堆场环境隐患、保障氧化铝工业可持续发展具有重要意义。

2. 赤泥减排技术

氧化铝工业过程赤泥减排和综合利用属于世界性难题。几十年来，世界铝协一直将铝土矿选矿除杂、赤泥的经济利用和惰性化处置列入“Alumina Technology Roadmap”优先研究主题，国内外竞相对此展开了大量的研究。浓碱体系中矿物分离是氧化铝工业过程节能减排技术发展的重要方向。在拜耳法氧化铝生产过程中，铝土矿中的硅、铁、钛、硫元素的存在会降低设备效率、增加能耗、影响产品质量以及增加赤泥排放。在冶金过程中通过化学反应直接除杂反应复杂、成本高、经济性差，因此在氧化铝生产节

能减排方面的研究一直试图通过矿物分离预处理以经济高效脱除原料中的杂质矿物,减少赤泥产生量[2]。铁矿物是铝土矿中主要杂质矿物之一,一般来说,矿石中 Fe_2O_3 含量在 4%~40%之间,在氧化铝生产过程中铁元素全部进入赤泥,因而铁矿物的存在不仅增加赤泥排放,而且增大物料流量和生产能耗。为此,国内外对铝铁矿物的分离进行了大量的研究。可归纳为:1) 物理分选法。针对高铁铝土矿中赤铁矿、针铁矿具有弱磁性和比重大的特点,许多研究采用重选和磁选的方法进行处理,如:摇床分选、离心场分选、多重力系统分选、脱泥 + 高梯度磁选、分级 + 高梯度磁选、磁絮凝 + 高梯度磁选、表面磁化 + 高梯度磁选等。2) 物理 - 化学分选法。鉴于原矿中含铁矿物磁性过弱且嵌布粒度过细不易解离等问题,许多研究采用先焙烧再磁选的方法,并通过加入添加剂、高温半还原等方法强化焙烧过程,该方法在技术上可以实现铁矿物的磁性化和微细颗粒集聚,磁选分离效果好,但是存在能耗高,焙烧过程对铝的溶出有影响等缺点,因而没有工业应用;国内外对从赤泥中回收铁亦进行了大量研究,提出了火法处理(主要包括冶金法、直接熔炼法、还原焙烧 - 磁选法、还原烧结 - 磁选等)和直接选别两类方法,其中火法处理铁回收率高,但能耗高、经济性差;而直接选别则由于赤泥本身矿相复杂、铁元素高度弥散,只能回收少部分铁矿物,铁的回收率 < 30%、铁品位 $\text{TFe} < 55\%$ 。综上所述,上述方法无法兼顾节能和资源高效回收的问题,不能经济实现大幅度减少赤泥排放和资源高效综合利用。

溶出过程多目标调控是实现氧化铝工业大幅度节能减排的关键。拜耳法溶出过程实质上是铝土矿中铝矿物与碱液反应生成铝酸根离子进入溶液,硅、钛、铁等杂质矿物转化为渣相进入赤泥,从而实现矿石中铝与其他杂质元素初步分离的过程,是拜耳法生产氧化铝过程的赤泥生成和主要耗能工序,因而也是氧化铝工业过程节能减排的关键所在[2]。长期以来,国内外对溶出过程的节能减排主要围绕提高铝的溶出效率、降低矿耗和改进溶出过程添加剂等方面开展研究工作:1) 强化铝矿物拜耳法溶出。强化铝矿物的溶出,提高氧化铝的溶出效率,可以降低矿耗和物料流量,从而减少赤泥产生量和能耗。2) 铝酸钠溶液脱硫。针对高硫铝土矿传统的浮选脱硫、焙烧脱硫等方法存在能耗高、过程复杂等问题,国内外对溶液脱硫技术进行了大量研究,主要可分为脱除 SO_4^{2-} 法和脱除 S^{2-} 法两大类。3) 优化溶出过程添加剂。在高温溶出一水硬铝石型铝土矿时,钛矿物对铝矿物的溶出存在严重的阻滞作用,工业上必须添加大量石灰(干矿量的 8%~14%)消除钛矿物的阻滞作用,提高氧化铝溶出率,但是造成生产过程赤泥量增加 30%~40%、能耗升高 15%~20% (包括石灰石煅烧、水洗蒸发等)。国外氧化铝工业主要以高品质、易处理的三水铝石为原料,在溶出过程节能减排的研究主要针对提高氧化铝的溶出率和热利用率以及降低碱耗等方面,而对处理一水硬铝石型铝土矿的研究甚少,难有借鉴。我国在利用一水硬铝石型铝土矿生产氧化铝的工艺和技术研究方面处于国际领先水平。但传统溶出技术主要以提高铝溶出效率为目标,难以进一步实现我国氧化铝工业过程的大幅度节能减排。

3. 赤泥土壤化处置技术

赤泥堆场是氧化铝工业生产过程中产生的废弃物堆存场所,属于一种典型的矿山废弃地,物理结构不良、碱性强、盐分含量高、金属毒性大、表层不稳定,一般植物难以生长。因此,开展矿业废弃地环境治理和生态重建机理研究,并提出的可行的植被恢复模式,已成为一项紧迫而极其重要的研究课题。矿业废弃地植被恢复技术在欧美等一些发达国家已有几十年的历史,在施工技术、土壤改造、政策法规、现场管理等领域取得了大量成果和成功的经验。氧化铝工业生产过程形成的废弃物堆场在赤泥改良、植被护坡、耐性植物筛选方面也开展一些探索性研究。赤泥堆场碱性强、盐分含量高,先锋植物难以入侵;堆场营养成分严重缺乏,颗粒物不能形成合理的团聚体结构,持水保肥能力差;赤泥铝含量高、碱性调控时增加铝的生物有效性,植物会产生毒性;堆场缺乏有效的地表缓冲层,温差变化大,严重危及植物生长。因此,探讨经济可行的基质改良方式,筛选适宜的耐性植物,防控赤泥土壤化过程的环境风险,

将有助于推动赤泥土壤化处置技术研究。

3.1. 基质改良

基质改良是赤泥堆场土壤化基础。国内外基质改良的研究主要围绕赤泥碱性调控和培肥赤泥质量两方面,使改良后的赤泥具备植物生长的基本条件。Xenidis 等评估了石膏、城市污泥、硫酸亚铁、硫酸铵、硝酸铵和磷酸钙对赤泥基质的改良效果,发现石膏、城市污泥和磷酸钙的共同应用可促进植物生长[3]; Gherardi 和 Rengel 发现深层添加锰肥可促进紫花苜蓿(*Medicago sativa* L.)在赤泥上的生长[4]; Courtney 和 Timpson 通过两年的野外试验发现,添加石膏和城市污泥后,赤泥仍可能出现营养缺乏现象[5]; Eastham 等比较了添加畜禽粪便、堆肥、畜禽粪便堆肥以及无机肥料的赤泥的植物生长状况、营养物质吸收以及基质性质,发现有机肥料不能明显改善赤泥的有机质含量、pH 值、电导率和 Na⁺活性,而施用磷酸二铵复合肥对扬尘控制植物的生长是一种经济有效的方法[6]。Courtney 等分析了三个不同赤泥堆场的植被演替状况,发现施用石膏可以明显改善基质营养状况,促进植物生长[7]。Jones 等研究了不同有机质对赤泥物理化学特性的改良效果,发现有机质对赤泥化学特性影响很小[8]。Courtney 和 Kirwan 认为石膏可以明显降低赤泥碱性。和利用植物修复的三个不同赤泥堆场的生态恢复效益,分析了其生物多样性、土壤营养元素以及植物吸收情况[9]。北京矿冶研究总院、中国科学院生态环境研究中心、中国科学院地理所、华中科技大学、华南农业大学等高校和科研单位的专家学者也相继开展赤泥基质改良和赤泥堆场边坡稳定的相关研究,筛选了磷石膏、生物质锯末等一批改良剂,可在一定程度上改善赤泥的物理化学特性[10]-[14]。国内外学者尽管在赤泥基质改良方面做了大量的研究,但仅限于碱性调控、营养供应,未能从赤泥特殊的物理化学特性入手,开展赤泥堆场土壤化处置方面的研究,这将直接影响赤泥堆场的生态重建。

3.2. 耐性植物筛选

耐性植物筛选是矿山废弃地生态重建的前提。国内外学者在耐性植物筛选方面做了大量的工作,取得了显著的成果:云南铜矿废弃地发现*Polygonum microcephalum*和*Rumex hastatus*有较强的铜耐性[15];西班牙Cartagena-La Union mountain矿业废弃地的乡土植物*Sporobolus pungens*、*Brassica fruticulosa*、*Lygenum spartum*有极强的铅耐性[16];湖南湘潭锰矿发现的*Pteridium aquilinum* var. *latiusculum*、*Imperata cylindrica* var. *major*、*Cynodon dactylon*、*Phytolacca acinosa*、*Chenopodium ambrosioides*和*Alternanthera philoxeroides*等在锰平均含量高达80,000 mg/kg尾矿废弃地上正常生长[17];意大利矿业废弃地的*Lolium italicum*和*Festuca arundinacea*、热带地区铅矿废弃地的*Vetiveria zizanioides*和*Thysanolaena maxima*、*Chenopodium dactylon*、*Gentiana pennelliana*等能固定重金属、加速植被恢复[18] [19]。Remon等发现生长在污染区域的优势植物重金属含量和生长在未污染区域的植物相似,乡土植物具有很强适用性[20]。尾矿条件下*Hyparrhenia hirta*和*Zygophyllum fabago*重金属积累量较低,有利于减轻食品安全风险[16]。Gherardi 和Rengel发现不同基因型*Medicago sativa* L.生长在赤泥砂上表现出不同的耐性[4]。Courtney等在赤泥堆场发现*Holcus lanatus*、*Trifolium pratense*等47种耐性植物,*Betula*和*Salix*两种木本植物也在赤泥堆上生长[7]。因此,筛选适生于堆场特殊生境、生长快、生物量大的耐性物种是赤泥土壤化处置的重要环节。

3.3. 赤泥土壤化处置环境风险防控

尽管赤泥基质改良和耐性植物筛选是赤泥堆场植被重建的重要环节,但是基质改良却可能改变金属元素的生物有效性。在Gyongyosoroszi尾矿废弃地土壤添加石灰等改良剂、种植*Festuca rubra*能有效地稳定酸性矿业废弃地的金属[21];施用石灰后,*Agropyron elongatum*在镍污染土壤上正常生长[22]。施用堆肥和污泥,种植*Vetiveria zizanioides*和*Phragmites australis*可有效降低乐昌铅锌矿尾矿DTPA提取态Pb、

Zn含量和大宝山铜矿尾矿DTPA提取态Cu含量[23];施用改良剂能有效地稳定污染土壤中的As、Cr、Cu、Pb和Zn,煤灰和泥炭还能提高种子萌发率、减少植物地上部分积累量和重金属沥滤[24]。Courtney和Kirwan发现添加石膏显著降低了赤泥基质中植物可利用铝和植物中铝含量,并减轻了铝毒带来的钙缺乏症状[9];Ruttens发现堆肥和无机改良剂混合使用时可有效降低污染土壤的植物毒性,但添加有机质时Cu、Pb沥滤量加大[25]。赤泥与磷石膏混合后,渗滤液As、Se、Hg含量明显上升。因此在赤泥堆场实施基质改良和植被重建时,有必要对其进行环境风险评价。

4. 研究展望

赤泥碱性强、盐分含量高,综合利用难度大,消纳量小,难以解决氧化铝工业过程产生的大量赤泥堆存的问题。因赤泥土壤化过程缓慢、生态重建难度大等,赤泥堆场环境安全问题正严重威胁氧化铝工业可持续发展。因此,赤泥土壤化处置研究将有助于开展赤泥堆场生态重建、解决氧化铝工业生产过程赤泥的减排问题,维护金属矿冶区的生态安全。综述国内外赤泥土壤化研究存在的问题,今后应重点从以下6个方面开展研究:1)赤泥堆场自然风化过程中赤泥物理、化学与生物学特性变化;2)赤泥堆场自然风化过程中成土驱动因素研究;3)赤泥堆场耐性植物筛选及种质资源数据库研建;4)赤泥堆场植物生态配置模式及植物群落稳定性研究;5)赤泥土壤化处置过程中水、肥、气、生平衡调控;6)赤泥堆场土壤化处置过程中环境风险防控。

基金项目

国家公益性行业科研专项(201509048),国家自然科学基金项目(41371475)。

参考文献 (References)

- [1] Power, G., Gräfe, M. and Klauber, C. (2011) Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*, **1**, 33-45.
- [2] Li, X.B., Wang, D.Q., Zhou, Q.S., Liu, G.H. and Peng, Z.H. (2012) Influence of magnetic field on seeded precipitation of gibbsite from sodium aluminate solution. *Minerals Engineering*, **32**, 12-18.
- [3] Xenidis, A., Harokopou, A.D., Mylona, E. and Brofas, G. (2005) Modifying alumina red mud to support a revegetation cover. *JOM*, **57**, 42-46.
- [4] Gherardi, M.J. and Rengel, Z. (2003) Genotypes of lucerne (*Medicago sativa* L.) show differential tolerance to manganese deficiency and toxicity when grown in bauxite residue sand. *Plant and Soil*, **2**, 287-296.
- [5] Courtney, R.G. and Timpson, J.P. (2005) Nutrient status of vegetation grown in alkaline bauxite processing residue amended with gypsum and thermally dried sewage sludge—A two year field study. *Plant and Soil*, **1**, 187-194.
- [6] Judy, E. and Tim, M. (2006) Effective nutrient sources for plant growth on bauxite residue: II. Evaluating the response to inorganic fertilizers. *Water Air and Soil Pollution*, **1**, 315-331.
- [7] Courtney, R. and Mullen, G. (2009) Use of germination and seedling performance bioassays for assessing revegetation strategies on bauxite residue. *Water Air and Soil Pollution*, **1**, 15-22.
- [8] Jones, B.E., Haynes, R.J. and Phillips, I.R. (2010) Effect of amendment of bauxite processing sand with organic materials on its chemical, physical and microbial properties. *Journal of Environmental Management*, **11**, 2281-2288.
- [9] Courtney, R. and Kirwan, L. (2012) Gypsum amendment of alkaline bauxite residue-plant available aluminum and implications for grassland restoration. *Ecological Engineering*, **42**, 279-282.
- [10] 吴亚君, 李小平, 冷杰彬 (2004) 平果铝业公司赤泥的土壤改良. *有色金属*, **56**, 131-133.
- [11] 李小平 (2007) 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)*, **2**, 29-31.
- [12] 南相莉, 张延安, 刘燕, 豆志河, 赵秋月, 蒋孝丽 (2009) 我国主要赤泥种类及其对环境的影响. *过程工程学报*, **S1**, 459-464.
- [13] 姜丁丁, 罗海波 (2010) 赤泥改良基质上草坪草的生长特性研究. *贵州农业科学*, **2**, 56-58.
- [14] 王国贞, 朱泮民, 段璐淳, 张乐观 (2010) 拜耳法赤泥改良及种植黑麦草的研究. *安徽农业科学*, **31**, 17486-

17493.

- [15] Tang, S.R. and Fang, Y.H. (2001) Copper accumulation by *Polygonum microcephalum* D. Don and *Rumex hastatus* D. Don from copper mining spoils in Yunnan Province, P.R. China. *Environment Geology*, **40**, 902-907.
- [16] Conesa, H.M., Robinson, B.H., Schulin, R. and Nowack, B. (2007) Growth of *Lygeum spartum* in acid mine tailings: Response of plants developed from seedlings, rhizomes and at field conditions. *Environmental Pollution*, **145**, 700-707.
- [17] Xue, S.G., Chen, Y.X., Reeves, R.D. and Baker, A.J.M. (2004) Manganese uptake and accumulation by the hyperaccumulator plant *Phytolacca acinosa* Roxb (Phytolaccaceae). *Environmental Pollution*, **131**, 393-399.
- [18] Rotkittikhun, P., Chaiyarat, R. and Kruatrachue, M. (2007) Growth and lead accumulation by the grasses *Vetiveria zizanioides* and *Thysanolaena maxima* in lead-contaminated soil amended with pig manure and fertilizer: A glasshouse study. *Chemosphere*, **66**, 45-53.
- [19] Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q. and Ma, L.Q. (2006) Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, **368**, 456-464.
- [20] Remon, E., Bouchardon, J.L., Cornier, B., Guy, B., Leclerc, J.C. and Faure, O. (2005) Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: Implications in risk assessment and site restoration. *Environmental Pollution*, **137**, 316-323.
- [21] Simon, L. (2005) Stabilization of metals in acidic mine spoil with amendments and red fescue (*Festuca rubra* L.) growth. *Environmental Geochemistry and Health*, **27**, 289-300.
- [22] Chen, Q. and Wong, J.W.C. (2006) Growth of *Agropyron elongatum* in a simulated nickel contaminated soil with lime stabilization. *Science of the Total Environment*, **366**, 448-455.
- [23] Chiu, K.K., Ye, Z.H. and Wong, M.H. (2006) Growth of *Vetiveria zizanioides* and *Phragmites australis* on Pb/Zn and Cu mine tailings amended with manure compost and sewage sludge: A greenhouse study. *Bioresource Technology*, **97**, 158-170.
- [24] Kumpiene, J., Lagerkvist, A. and Maurice, C. (2007) Stabilization of Pb-and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. *Environmental Pollution*, **145**, 365-373.
- [25] Ruttens, A., Colpaert, J.V. and Mench, M. (2006) Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil: II influence of compost and or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching. *Environmental Pollution*, **144**, 533-539.