



利用赤泥去除水中污染物的研究进展

易龙生, 米宏成, 吴 倩, 夏 晋, 张冰行

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 赤泥作为一种大宗矿业固体废弃物, 含有丰富的金属氧化物/金属氢氧化物, 同时具有丰富的孔隙结构和较高的比表面积。经过简单改性处理后, 可以作为一种低成本的水处理材料有效地去除水体中的污染物, 同时实现以废治废的目的, 具有良好应用前景。近些年来, 利用赤泥去除水中污染物的研究受到了广泛关注, 本文分析了赤泥的来源、组成和性质, 介绍了赤泥改性活化的方法和活化机理, 列举了应用赤泥去除不同污染物的实例, 阐述了其去除机理, 最后在以往研究的基础上, 提出了利用赤泥去除水中污染物的不足之处和未来发展趋势。

关键词: 赤泥; 吸附; 催化降解; 重金属离子; 无机阴离子; 有机污染物; 去除机理

文章编号: 1004-0609(2022)-01-0159-14

中图分类号: TD98

文献标志码: A

引文格式: 易龙生, 米宏成, 吴 倩, 等. 利用赤泥去除水中污染物的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 159–172. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36714

YI Long-sheng, MI Hong-cheng, WU Qian, et al. Research progress on removing pollutants from water by red mud[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 159–172. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36714

目前, 世界各国都在推进工业化和城市化的进程。在这一过程中, 利用矿石和金属废料生产金属和合金的矿冶行业发挥着重要作用。矿冶行业会产生大量难以处理且对环境有害的固体废弃物, 铝土矿渣就是其中最常见的一种^[1-3]。氧化铝精炼过程中产生的铝土矿渣也被称为赤泥, 一般每生产 1 t 氧化铝就产生 1~2 t 赤泥^[4-9]。一些国家的赤泥生产数据如表 1 所示^[10], 从表 1 可以发现, 中国 2018 年赤泥产量为 1.05 亿 t, 位居世界第一。图 1 所示为 2011 年到 2018 年中国赤泥的生产量、利用量和利用率^[11]。从图 1 可以发现, 中国赤泥产量呈现上升趋势, 赤泥利用量也呈现出上升趋势, 但赤泥利用量远低于赤泥生产量, 且赤泥的利用率低于 20%。表 2 所示为我国 10 个主要的氧化铝生产省份的赤泥产量。从表 2 可以发现, 山东、山西、河南、广西、贵州的赤泥产量占全国赤泥产量的 96.35%。

由于缺少较为有效的赤泥处理工艺, 现阶段对赤泥的处置方法依旧以堆存为主, 堆存方法可分为干法堆存和湿法堆存。然而, 这仍然无法消除赤泥带来的各种危害。赤泥的危害主要体现在以下几个方面: 1) 目前对赤泥的主要处理方法是筑坝储存, 占用大量土地资源^[12-13]。此外, 还可能导致赤泥尾矿坝溃坝, 威胁库区安全和尾矿坝下游人口聚集区人民的生命安全; 2) 赤泥呈强碱性, 含微量有害元素, 因此赤泥会对土壤和水体造成极其严重的污染和破坏, 如重金属污染和土地盐碱化^[9, 12, 14-15]; 3) 在氧化铝生产过程中, 铝土矿中的大量放射性组分富集在赤泥中, 导致赤泥具有一定的放射性; 4) 赤泥粒径细小, 赤泥表面经风吹日晒脱水干燥后, 赤泥粉尘会随气流进入大气, 造成严重的空气污染。鉴于赤泥已经严重威胁到生态环境安全, 限制了氧化铝工业发展, 如何实现赤泥的综合利用, 消

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1901901)

收稿日期: 2021-02-25; **修订日期:** 2021-05-19

通信作者: 易龙生, 教授, 博士; 电话: 13807311045; E-mail: cmiyls@163.com

表 1 一些国家的赤泥年产量^[10]

Table 1 Annual output of red mud in some countries (mt/year)

China	Australia	Brazil	India	Russia	America	Canada
105.16	28.00	10.60	10.00	3.78	2.24	2.10

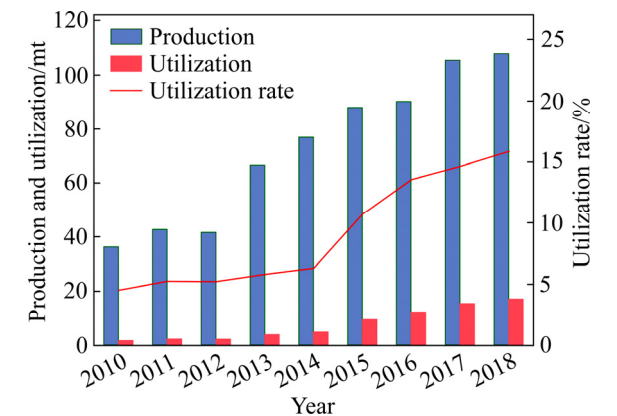


图 1 中国赤泥的生产量和中国赤泥的利用量和利用率 (2011~2018)^[11]

Fig. 1 Red mud production in China(a) and red mud utilization and utilization rate in China(b) (2011–2018)

表 2 2018 年中国各省赤泥年产量

Table 2 Red mud production in Chinese provinces in 2018

Province	Alumina production/Mt	Red Mud production/Mt	Proportion/%
Shandong	25.62	37.15	35.32
Shanxi	20.24	29.35	27.90
Henan	11.63	16.86	16.03
Guangxi	8.17	11.84	11.26
Guizhou	4.22	6.12	5.81
Yunnan	1.39	2.02	1.92
Chongqing	0.74	1.07	1.01
Inner Mongolia	0.38	0.56	0.53
Sichuan	0.07	0.10	0.10
Anhui	0.07	0.09	0.09
Total	72.53	105.16	100

除其带来的不利影响已经引起了广泛关注。当前，赤泥的综合利用方法主要有制备建筑材料、回收或利用赤泥中有价值的成分、将赤泥用于环境治理以及赤泥在催化工业中的应用。用赤泥处理其他有害废物是利用赤泥的有效方法之一，不仅可以减少赤泥对环境的危害，而且确保赤泥对环境产生积极影

响。利用赤泥对受污染环境进行治理具有成本低、效益高、操作简单等优点，在环境治理中利用赤泥的可行性已经在许多研究中得到证实。为此，本文综述了利用赤泥去除水体中污染物的研究现状，分析并总结了赤泥对不同污染物的去除机理，讨论了其中存在的问题，并对未来研究方向提出了建议。

1 赤泥的种类和理化性质

1.1 赤泥的分类

目前生产精制氧化铝的方法有三种，分别是烧结法、拜耳法和联合法^[16]。由于氧化铝的生产工艺不同，赤泥又可分为拜耳法赤泥、烧结法赤泥和混联法赤泥。拜耳法采用烧碱溶解高铝、高铁、一水软铝石型和三水铝石型铝土矿。该工艺以铝土矿为主要原料，直接采用溶解、分离、结晶、煅烧等工艺获得氧化铝，溶出后分离出的泥浆称为拜耳法赤泥，每生产 1 t 氧化铝排放 1.0~1.1 t 赤泥。烧结法是我国从低品位铝土矿提炼氧化铝的独特工艺：首先，将一定量的碳酸钠与铝土矿混合，得到以铝酸钠为主要矿物的中间产物；然后通过溶解、结晶、煅烧等工艺生产氧化铝；最后溶解得到的废渣为烧结法赤泥，每生产 1 t 氧化铝排放 0.7~0.8 t 赤泥。混联法工艺是拜耳法和烧结法的结合，其原料是拜耳法赤泥，然后通过烧结工艺生产氧化铝，最后排出的浆状废渣是烧结法赤泥^[17]。

1.2 赤泥的理化性质

赤泥是一种具有一定放射性、含有痕量重金属和大量碱性物质(pH=11~13)的固体废弃物。表 3 总结了赤泥的基本物理性质。以黏土为参照物可以发现，赤泥的比表面积、孔隙率和粒径高于黏土。此外，其持水能力、含水量和密度也都高于黏土。而赤泥有很高的饱和度，几乎完全饱和。赤泥的阳离子交换容量普遍较高，但数值变化较大，大多为 0.25~0.35 mg/g。铁、钙、铝、硅、钠和钛是赤泥中

表 3 赤泥的基本物理性质

Table 3 Basic physical properties of red mud

Physical Property	Red mud	Comparative evaluation
Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	64.09–186.9	10–25
Particle size/mm	0.075–0.005	<0.002
Porosity ratio/%	2.53–2.95	0.69–1.78
Water-holding capacity/%	79.03–93.2	<42
Moisture capacity/%	80(82.3–105.9)	<30
Degree of saturation/%	91.1–99.6	Complete saturation
Cation exchange capacity/(mg·g ⁻¹)	0.25–0.35	Destabilization
Density/(kg·m ⁻³)	2700–2900	1490–1900

表 4 不同国家和地区赤泥的主要化学成分

Table 4 Main chemical composition of red mud from different countries and regions

Country	Producing place	Mass fraction/%						Ref.
		Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	
Australia	Queensland	36.48	14.88	23.53	1.83	9.41	6.84	[19]
Brazil	Alunorte	45.60	15.60	15.10	1.16	7.50	4.29	[20]
Canada	Arvida Quebec	31.60	8.89	20.61	1.33	10.26	6.23	[21]
China	Hebei	4.30	48.30	23.0	4.10	0.10	0.80	[22]
	Jiangsu	59.30	9.10	16.20	2.10	0.20	8.20	[23]
	Shandong	19.17	18.48	9.87	27.31	3.57	3.18	[24]
	Shanxi	20.32	22.66	23.52	14.60	11.80	3.63	[25]
	Henan	16.70	20.38	23.32	11.40	7.38	5.15	[26]
	Guangxi	6.96	26.80	24.03	15.58	7.15	3.42	[27]
France	Alteo Gardanne	59.10	5.90	12.80	5.40	3.80	10.40	[28]
Greece	Veotia	41.65	9.28	15.83	10.53	2.26	4.73	[29]
	Agios Nikolaos	44.60	10.20	23.60	11.20	2.50	5.70	[30]
India	Tamil Nadu	49.00	9.91	20.80	1.92	4.11	–	[31]
Italy	Porto Vesme	35.20	11.60	20.00	6.70	7.50	9.20	[32]
Iran	Jajarm	22.17	13.00	13.98	24.25	2.01	7.17	[33]
Korea	Samho-eup	31.20	18.99	25.50	2.39	13.85	6.79	[34]
	Youngam	34.90	14.30	28.10	5.20	9.80	7.70	[35]
Spain	San Cibrao	37.00	9.00	12.00	6.00	5.00	20.00	[36]
Turkey	Konya	41.20	15.10	23.95	2.00	9.50	4.00	[37]
United Kingdom	Burntisland	46.00	5.00	20.00	1.00	8.00	6.00	[38]

主要的化学元素^[18]。赤泥的主要矿物为文石、方解石、蛋白石、三水铝石、针铁矿和菱铁矿等。并且铁、钙、铝、硅、钠和钛是赤泥中主要的化学元素^[18]。不同国家和地区的赤泥化学成分见表 4^[19–38]。由表 4 可以看出, 赤泥的矿物组成和化学成分受铝土矿和氧化铝产地的影响。赤泥中的氧化铁比其他

元素高, 中国产生的赤泥中钙含量比其他国家赤泥高得多。

2 赤泥在废水处理中的应用

水污染是人类社会发展中急需解决的难题。多

种水处理工艺被用于去除水体中的污染物,如离子交换、化学沉淀、物理吸附、膜分离技术、光催化降解和催化氧化^[7,10]。其中吸附法被认为是成本低、操作方便的水处理工艺。由于传统吸附材料制备成本高,回收再利用困难,利用工业固体废弃物制备低成本、无害的吸附材料成为了研究热点。目前,利用赤泥制备赤泥基水处理材料受到了研究者的广泛关注。这些赤泥基水处理材料已用于去除无机阴离子(磷酸盐、氮、氟化物等)、重金属阳离子(铅、铜、锌、镉、铬等)和有机污染物质(染料和抗生素)。

2.1 赤泥活化工艺

由于赤泥含有大量的活性成分(铁、铝、钙等),可将其用于制备水处理材料。但如果直接用原始赤泥处理废水,其处理能力是有限的。同时,赤泥中含有大量的碱性物质,未经处理的赤泥作为吸附剂会导致溶液的酸碱度上升。因此,常采用多种活化工艺对赤泥进行活化以制备赤泥基水处理材料。活化处理不仅可以增加赤泥对污染物的去除能力,而且还可以防止赤泥中的有害成分造成二次环境污染^[39]。目前常用的赤泥活化处理工艺主要分为单一活化工艺(酸活化工艺、热活化工艺、中和活化工艺)和联合活化工艺(主要是酸热活化工艺)。

酸活化是指赤泥在一定条件下与酸反应,改善赤泥的理化性质。大多数研究表明,酸活化处理可以显著提高赤泥对阴离子的去除率^[40-41]。此外,酸浓度、液固比、活化时间和活化温度是影响赤泥基吸附剂性能的主要因素。酸活化处理可以去除附着在赤泥表面阻碍阴离子吸附的水膜,疏通赤泥内部孔隙。此外,酸还可以溶解赤泥晶格中铁、铝区域孔隙中的钾离子和钠离子,在表面形成正电荷,有利于提升阴离子的吸附容量。

热活化是在一定温度范围内(300~1000 °C),在反应器(如马弗炉)中焙烧赤泥,合成赤泥吸附剂。YUE 等^[42]发现焙烧温度和焙烧时间是影响赤泥吸附性能的最重要因素。热活化处理的活化机理是:随着焙烧温度的升高,赤泥在结构骨架中依次损失表面水、毛细水和结合水,这会降低水膜对污染物的吸附阻力;此外,碳酸盐矿物在焙烧过程中氧化产生大量气体,使赤泥表面更粗糙,比表面积更大

^[43]。当焙烧温度过高时,赤泥中的一些物质(如 Fe_2O_3 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)会发生化学和转化反应,导致赤泥吸附能力下降。另外,热活化处理的能耗成本也限制了其在工业上的大规模应用。

中和活化是通过降低赤泥碱度来改变赤泥的矿物组成。该技术可显著增加赤泥中无定形物质的含量,从而提高赤泥对重金属阳离子的结合能力。中和赤泥的制备主要包括以下几种方法:1) 向赤泥悬浮液中注入 CO_2 ,搅拌至悬浮液的酸碱度达到8.2~8.6^[44];2) 将赤泥与碱性溶液混合,如高浓度海水、淡化厂废水、高浓度钙镁离子溶液,依次搅拌悬浮液至8.2~8.6^[45];3) 首先向赤泥悬浮液中注入 CO_2 一段时间;然后将液体与碱性溶液混合,充分搅拌至pH 8.2~8.6^[46]。中和活化赤泥主要用于吸附金属阳离子,但对阴离子的吸附能力较弱。

联合活化是指将上述活化工艺或其他工艺组合使用,以改善赤泥的理化性质。相关研究表明,联合活化处理改性赤泥优于单一活化处理,因此有必要对联合活化处理进行进一步研究。目前,关于联合活化处理的研究还处于初级阶段,主要研究集中在酸活化和焙烧活化的联合应用上。然而,这种方法操作复杂,能耗高,限制了其在工业上的应用。因此,需要探索其他联合活化处理的可能性,以指导活化赤泥在工业上的应用。

2.2 用赤泥去除水中重金属阳离子

赤泥基水处理材料广泛地用于去除废水中的重金属离子,目前在很多研究中多采用赤泥制备赤泥基材料处理重金属废水,直接用原始赤泥处理重金属的研究较少。赤泥基材料对重金属的去除受多种因素的影响,包括初始浓度、温度、初始pH、投加量和时间等。研究表明,比表面积不是去除重金属的最终影响因素,大的比表面积并不意味着材料去除能力的提高^[47]。相关研究如表5所示^[48-60]。从表5可以发现,赤泥基材料能有效去除废水中的重金属阳离子。不同重金属离子的去除机制有显著差异,下面将就赤泥基材料对不同重金属阳离子的去除应用进行阐述。

2.2.1 铅和铜的去除机理

赤泥对废水中 Pb^{2+} 的吸附可以用不同的去除机

表 5 赤泥去除重金属阳离子

Table 5 Removal of heavy metal cations by red mud (RM)

Target pollutant	RM treatment	Initial concentration/ (mg·L ⁻¹)	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Temperature/ °C	pH	Isotherm adsorption model	Kinetic model	Adsorption capacity/ (mg·g ⁻¹)	Ref.
Pb ²⁺	RM-vinasse-co-hydrothermal	25–500	23.00	25	>5.0	Freundlich isotherm	Pseudo-second-order and intraparticle diffusion model	–	[48]
	RM-HCl	100–500	23.80	25	5.0–7.0	Langmuir isotherm	Pseudo-second-order model	16.43	[49]
	RM-HCl-iron oxide coated	50	49.44	–	6.0	Langmuir isotherm	Pseudo-second-order model	27.02	[5]
	RM-colloidal silica-NaOH	0–1000	37.32	25	5.0	Langmuir isotherm	Pseudo-second-order model	564.97	[50]
Cu ²⁺	RM-HCl	50–500	23.80	25	5.0–7.0	Langmuir isotherm	Pseudo-second-order model	4.96	[49]
	RM-HCl boiled	192	–	30	5.5	Langmuir isotherm	–	–	[51]
	RM-FeCl ₃ -CTAB	–	201.2	35	6.0	Langmuir isotherm	Pseudo-first-order model	221	[52]
Cr ³⁺ / Cr ⁶⁺	RM-HCl	10–100	23.80	–	5.0–7.0	Langmuir isotherm	Pseudo-second-order model	16.43	[49]
	RM-600 °C roasted for 2 h	2.5–50	86.50	20	2.0	Langmuir isotherm	Pseudo-first-order model	–	[53]
	RM-H ₂ O ₂ treat-500 °C roasted for 3 h	–	108.00	30	2.0	–	–	35.66	[54]
	RM-HCl-80 °C oil bath for 3 h	100	–	25	2.0	Langmuir isotherm	Pseudo-second-order model	25.64	[55]
Cd ²⁺	RM-granulation	5–400	15.28	40	–	Freundlich isotherm	Pseudo-second-order model	52.1	[56]
	RM-graphene composite	1–25	–	25	6.0	Langmuir isotherm	–	12.598	[57]
	RM-500 °C roasted for 3 h	200	32.77	20	6.0	–	Pseudo-second-order model	42.95	[58]
	RM-iron oxide activated	0.4	–	20	6.0	Freundlich isotherm	Intraparticle diffusion model	0.117	[59]
Mn ²⁺	RM-Fe modified	95	–	28	6.0	Freundlich isotherm	Pseudo-second-order model	56.81	[60]

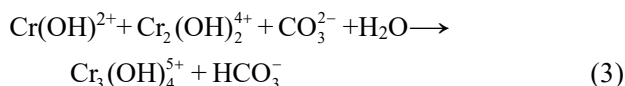
制来解释,如离子交换、共沉淀、静电吸引、表面络合和物理吸附等^[61-62]。KAZARK 等^[48]利用赤泥和废酒糟,利用水热法合成了磁性吸附剂。结果表明, Pb^{2+} 的吸附过程受准二阶模型和颗粒内扩散模型控制,不同机理对 Pb^{2+} 吸附的贡献计算如下:离子交换 40.8%、静电吸引和“阳离子- π ”相互作用 31.2%、沉淀作用 25.4%和络合反应 2.6%。

相关研究表明,赤泥基水处理材料可以有效地去除废水中铜离子。NADAROGLU 等^[51]使用酸活化赤泥吸附废水中的 Cu^{2+} ,发现 Cu^{2+} 可以与赤泥中金属氧化物羟基化表面上形成的负电荷相互作用,从而实现 Cu^{2+} 的去除。刘龙江等^[52]利用 FeCl_3 和十六烷基三甲基溴化铵对赤泥进行改性处理,其主要吸附机理为改性赤泥表面羟基(Si-OH 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$)以及掺杂的氯原子和表面活性剂,通过物理吸附(微胶束和静电吸引)和化学吸附(离子交换和氢键)实现对 Cu^{2+} 的有效去除。

2.2.2 铬和镉的去除机理

相关研究表明,赤泥中铁和铝的氧化物是去除溶液中铬最有效的成分^[63]。QI 等^[64]研究了两种不同产地赤泥(BRA 和 BRB)对水中 Cr^{3+} 的去除机理。结果表明, BRB 的 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量高于 BRA,对 Cr^{3+} 的去除效果更好。此外,氧化铁结合铬(40.80%~87.85%)、硫化物结合铬(4.04%~20.28%)和残余态铬(6.60%~33.72%)是 Cr^{3+} 在赤泥中主要的存在形态。然而,只有 0.50%~2.60%的 Cr^{3+} 能与碳酸盐矿物结合,在除铬过程中没有发生离子交换。赤泥去除水中 Cr^{3+} 的机理可以推测如下。

1) 赤泥中的碳酸盐释放到溶液中,可以与 Cr^{3+} 反应,水解生成碳酸氢盐,水解不生成沉淀。化学方程式如下:



2) 当赤泥加入到水溶液中时, Cr^{3+} 会立刻与赤泥中的 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 发生反应,生成 $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$, $(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_4$, $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, $\text{FeCr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{MgCr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ 和 $\text{MgCr}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ 。

3) 在最初反应的 5 min 之后,步骤 1)基本结束,

Fe_2O_3 继续与 Cr^{3+} 反应。

Cr^{6+} 比 Cr^{3+} 毒性更强,水溶性好。 Cr^{6+} 的存在形式通常取决于液体的 pH。相关研究表明, Cr^{6+} 在 pH 为 2~5 时以 HCrO_4^- 的形式存在^[65-66]。随着 pH 的增加, HCrO_4^- 会转化为 CrO_4^{2-} 。此外,在低 pH 下,赤泥表面被质子化,使 Cr^{6+} 以阴离子的形式被赤泥吸附。 Cr^{6+} 也可以还原为 Cr^{3+} ,然后通过沉淀和络合反应除去 Cr^{3+} 。

镉(Cd)是危害人类健康的主要有毒重金属。 Cd^{2+} 引起的水污染早已引起研究者的关注,利用赤泥去除水中 Cd^{2+} 的研究也得到了广泛开展。YANG 等^[88]利用热活化赤泥吸附水中的 Cd^{2+} ,同时采用连续提取法和 XPS 对 Cd^{2+} 吸附机理进行了分析。吸附在赤泥上的 Cd^{2+} 可以分为 6 种:水溶性 Cd^{2+} 、离子交换性 Cd^{2+} 、碳酸盐结合 Cd^{2+} 、铁锰氧化物结合 Cd^{2+} 、有机结合 Cd^{2+} 和残留 Cd^{2+} 。通过特定的顺序萃取分析,可以发现赤泥吸附的 Cd^{2+} 主要以铁锰氧化物结合态 Cd^{2+} 、碳酸盐结合态 Cd^{2+} 和离子交换态 Cd^{2+} 的形式存在。利用 XPS 进一步进行分析可以发现, Cd^{2+} 会和赤泥中方钠石所含的 Na^+ 发生离子交换。此外, Cd^{2+} 还会和赤泥中的一OH 和一O⁻ 形成内层球状复合物(—OCdOH),实现 $\text{Cd}(\text{II})$ 的去除,而且内层球状复合物的形成有利于提高 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附稳定性。

2.2.3 锰的去除机理

锰(Mn)是人和动物所需的必要微量元素,高浓度的 Mn^{2+} 则会对生物体产生毒性,长期暴露于高浓度 Mn^{2+} 会对动植物产生极大的负面影响。KAUR 等^[67]采用热活化工工艺处理赤泥以提高 $\text{Mn}(\text{II})$ 的去除效率。XRD 和 XPS 结果表明,赤泥中的水滑石参与了酸性废水中 Mn^{2+} 的去除,水滑石加入酸溶液中时,它会分解。然而,随着 pH 的升高,水滑石会通过类质同象作用将 Mn^{2+} 重组并结合到其结构上。此外,表面沉淀和表面络合是除锰的主要机理, Mn^{2+} 会在赤泥表面形成 Mn_3O_4 和 MnCO_3 。LI 等^[60]用原始赤泥作为吸附剂处理酸性废水中的 Mn^{2+} 。研究结果表明, $\text{Mn}(\text{II})$ 的吸附过程为化学吸附过程,赤泥中的 O—C—O、Si—O—Al 和 Fe—O 对 Mn^{2+} 的吸附起着重要作用。由此可知,氧化铁和氢氧化铝/氧化铝是赤泥中去除 Mn^{2+} 的主要成分。吸附产物中存在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} ,且 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 摩

尔比为 12:38:50, 这表明吸附在赤泥上的 Mn^{2+} 会被氧化成 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , 且 Mn^{4+} 是赤泥表面主要的锰形态。

2.3 赤泥去除水中无机阴离子

由于赤泥中含有大量的金属氧化物和金属氢氧化物, 一些特定的阴离子污染物可以通过离子交换、沉淀和表面络合去除。目前, 许多研究都集中于利用赤泥基水处理材料处理阴离子废水, 包括含

磷废水、含氟废水和含砷废水, 其相关研究实例如表 6 所示^[68-77]。从表 6 可以发现, 赤泥基水处理材料可以有效地去除无机阴离子。接下来介绍赤泥基水处理材料对不同无机阴离子的去除机理。

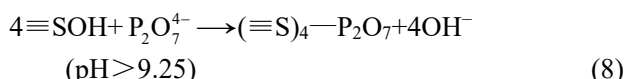
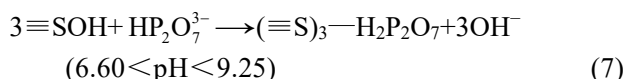
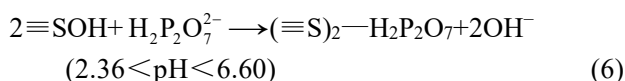
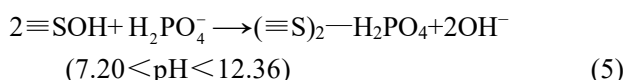
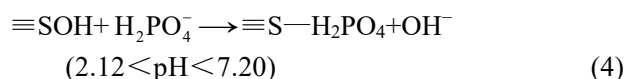
2.3.1 磷的去除机理

废水中的磷主要来自工业废水、农牧业废水、日常生活废水, 且磷酸盐是水中磷的主要存在形式。随着水体富营养化不断加剧和磷资源短缺情况日益严重, 去除水中的磷变得越来越重要^[10, 78]。赤

表 6 赤泥去除无机阴离子
Table 6 Removal of inorganic anions by red mud

Target pollutants	RM treatment	Initial concentration/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Specific surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	pH	Isotherm adsorption model	Kinetic model	Adsorption capacity/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ref.
Phosphorus	RM-polypyrrole	1–25	102.24	25	2.0–5.0	Freundlich isotherm	Pseudo-second-order	115.7	[68]
	RM-neutralized-acid activated	20–200	80.63	50	4.0	–	–	192.62	[69]
	Iron oxide derived from RM	5/10	–	–	7.0	Langmuir isotherm	Pseudo-first-order model	12.09	[70]
	RM-HCl activated	50–500	29.63	30±1	2.0	Langmuir isotherm	Pseudo-second-order model	112	[71]
Fluoride	Nano-crystalline RM akaganeite	10	154–206	25	–	Langmuir isotherm	Pseudo-second-order model	13.4–19.6	[72]
	RM-treated H_2O_2 -Znalginate beads	1–8	–	30±1	6.0	Freundlich isotherm	Bangham's pore diffusion model	–	[73]
	Fe-Al-La trimetal hydroxides adsorbent prepared by iron and aluminum leaching from RM	10	371.47	25	6.6–7.0	Langmuir isotherm	Pseudo-second-order model	74.07	[74]
Arsenic	nano-crystalline akaganeite extracted from RM	10	211	25	7.0	Langmuir isotherm	Pseudo-first-order model	27.8	[75]
	RM-modified rice straw biochar	10/30	186.95	25	–	Freundlich isotherm/ Langmuir isotherm	Pseudo-second-order model	5.923	[76]
	polymeric/inorganic hybrid sorbents based on red mud and nanosized magnetite	0.05	–	–	7.0	Freundlich isotherm	Pseudo-second-order model	–	[77]

泥基材料对磷酸盐的吸附是一个复杂的物理和化学过程,目前的研究是用各种吸附等温线方程来解释磷酸盐去除机理^[78]。赤泥基材料的主要除磷机理可归因于离子交换、沉淀和表面沉积^[41],其中离子交换是其最主要的去除机理。HUANG等^[79]发现,在不同的pH下,磷酸盐的吸附过程如下。



此外,赤泥中含有的钙、镁、铝、铁等矿物质也是有效的除磷成分。这些成分可以与废水中的磷酸盐反应,形成磷酸盐沉淀。此外,表面沉积作用在磷酸盐的去除过程中也起到了一定的作用。当磷酸盐被吸附后,形成的磷酸盐复合物可以在赤泥表面进一步吸附磷酸盐,而且水中的氢键能促进磷酸盐吸附层的形成。

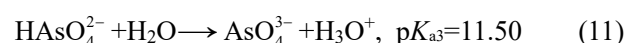
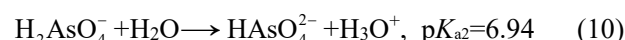
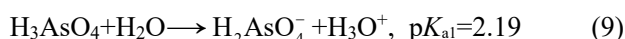
2.3.2 氟的去除机理

相关研究表明,利用无机酸(HCl、HNO₃和H₂SO₄)对赤泥进行活化处理,可以使赤泥具备优异的除氟能力^[80],且赤泥中的赤铁矿和三水铝石在除氟中发挥了极其重要的作用。酸活化赤泥的除氟机理可以由以下两个方面解释:1)大量H⁺使赤泥表面质子化形成正电荷基团,如 $\equiv\text{SOH}_2^+$,有利于F⁻的去除;2)强酸可以溶解方钠石和钙矾石,使更多的金属氧化物/氢氧化物暴露出来,形成活性位点吸附水中的F⁻。LI等^[74]采用湿法浸出赤泥中的Fe和Al,并与La³⁺溶液混合制备出了Fe-Al-La三元金属氢氧化物吸附剂。通过吸附模型、Zeta电位、红外光谱和XPS分析,提出F⁻的去除机理如下:带正电荷的吸附剂和F⁻产生静电吸引,同时F⁻还可以和赤泥表面的一OH发生离子交换。

2.3.3 砷的去除机理

砷是一种剧毒非金属元素。许多研究者对含砷

废水处理进行了研究,同时也对利用赤泥处理含砷废水进行了研究。PEPPER等^[75]通过从赤泥中提取铁,合成了一种新型赤霞石吸附剂。他们发现与商业吸附剂相比,这种吸附剂不受溶液酸碱度的影响,这归因于吸附剂中Cl⁻和质子的转移。砷酸盐是砷在水中的存在形式,砷酸盐的水解反应如下:



多数研究证实,在一定范围内降低pH可以提高砷的去除率,这可能是较低的pH可以降低羟基和砷酸盐之间的竞争吸附^[81]。因此,砷可以通过与赤泥表面发生静电吸附,实现砷的去除。此外,相关的除砷机理还包括配体交换和铁砷共沉淀等^[82]。

2.4 赤泥去除水中有机污染物

2.4.1 赤泥基吸附剂去除有机污染物

由于有机污染物具有良好的稳定性、持续的污染性和随食物链富集等特性,去除水体中的有机污染物是必要的。一些研究人员利用赤泥与其他材料制备复合吸附材料,或者用不同的改性剂对赤泥进行改性来吸附有机污染物。目前常采用赤泥基吸附材料去除水中的抗生素和有机染料。LI等^[68]通过吡咯单体在赤泥硬模板上的原位化学氧化聚合法合成了赤泥基聚吡咯,并将此种吸附材料用于去除水中的双氯芬酸。该吸附材料有丰富的官能团(—OH、—N=、—NH—和N⁺),较高的比表面积(102.24 m²/g),丰富的中孔结构。他们发现其对双氯芬酸的去除率取决于溶液的pH,在酸性条件下双氯芬酸的去除率较高。双氯芬酸的去除主要是通过离子交换和静电吸引实现的。AYDIN等^[83]利用磁性Fe₃O₄/赤泥纳米颗粒去除水中的环丙沙星,其最佳操作条件为:pH=6.0,材料投加量为3 g/L,25℃,吸附60 min,膜扩散是其最主要的吸附机理。

有机染料具有高毒性和低生物降解性,会对生态环境造成极为严重的影响,为了降低染料及其衍生物对水体环境造成的负面影响,有很多学者研究了利用赤泥基吸附材料吸附水中的染料。ZHANG等^[84]采用酸活化烧结法赤泥吸附孔雀绿和结晶紫

染料, 其研究表明, 当酸碱度较高时, 负电荷集中在材料表面, 可以通过静电吸引增强阳离子染料的去除能力。活化后的赤泥对孔雀绿和结晶紫的吸附效果不同, 对孔雀绿的吸附过程是放热过程, 对结晶紫的吸附过程是吸热过程。其吸附机理可分为两步: 1) 阳离子染料中正电荷($-N^+$)的存在可通过离子交换与吸附剂表面负电荷相互作用; 2) 染料中的氮通过氢键与吸附剂上的羟基相连。

2.4.2 用赤泥基催化剂去除有机污染物

除了利用赤泥基吸附剂去除有机污染物之外, 一些研究还集中在合成赤泥基催化剂以通过高级氧化来降解有机污染物。赤泥可以用于合成催化剂的原因可以归结到以下几点: 1) 赤泥中含有丰富的金属氧化物, 如 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 CaO 和 Na_2O ^[85]。根据以前的研究, Fe_2O_3 和 TiO_2 已经被确定是催化降解有机污染物的有效材料^[86-87]。此外, Fe_2O_3/TiO_2 ^[88]、 Fe_2O_3/Al_2O_3 ^[89]、和 Fe_2O_3/SiO_2 ^[90] 的异质结也显示出对有机污染物有优异的光催化降解能力。2) 赤泥具有丰富的孔隙结构和较高的比表面积, 使其能够在表面富集大量有机污染物, 从而促进降解效果。

SHI 等^[91]采用热处理对赤泥进行改性, 以降解水中的四环素。结果表明, 改性赤泥比原始赤泥有更好的催化性能, 此外, 在 350 °C 下焙烧的赤泥具有较好的光催化性能和稳定性。热改性赤泥光催化性能的提高主要是因为比表面积和结晶度的增加, 这促进了对目标污染物的吸附并加速了光诱导电荷。SAHU 等^[92]采用浸渍法合成了负载 Co 的中和赤泥复合材料, 并将其用于亚甲基蓝的催化降解。20 mg/L 的亚甲基蓝模拟废水在 pH 为 9.0, 催化剂投加量为 0.08 g/L 的条件下, 光照 150 min 后, 降解率可以达到 97.21%。其光催化性能提高的原因可能是由于加速了光诱导的电子-空穴转移和分离, 降低了复合速率和能带能量。研究表明, 赤泥的不同处理方式会显著影响赤泥基催化剂的性能, 例如, 酸改性赤泥催化剂优于热处理赤泥催化剂。

赤泥基催化剂比工业催化剂具有更低的成本优势, 上述研究也表明, 赤泥是制备催化剂的潜在原料。然而, 赤泥基催化剂的效率和稳定性不能满足工业要求, 须通过预处理工艺提高赤泥基催化剂的性能。因此, 各种赤泥预处理技术将是赤泥基催

化剂未来的研究方向。

3 结论和展望

赤泥作为一种来源广泛、价格低廉、易获取的固体废弃物, 将其应用于水体中污染物的去除具有重大意义。赤泥可以用于去除水体中污染物主要是依靠赤泥的三大理化性质。首先, 赤泥具有疏松多孔的结构, 这种多孔结构可以提供多种吸附位点, 从而使赤泥具有了较好的吸附能力。其次, 赤泥中有丰富的金属氧化物/金属氢氧化物, 这使得水体中的污染物可以通过离子交换、金属离子络合和共沉淀等方式被吸附在赤泥表面。第三, 赤泥会影响水体环境的 pH, 在碱性条件下, 赤泥表面会积聚大量负电荷, 从而促进赤泥和阳离子污染物之间的静电吸引。如今, 赤泥在水处理方向上的研究都证实赤泥在水体污染治理方向具有极大潜力, 可以实现以废治废的目标, 但多数研究仍处于实验室研究阶段同时还有一系列问题亟待解决:

1) 直接使用原始赤泥处理废水, 其吸附能力有限, 同时还会造成水体 pH 升高, 因此寻找一种廉价且高效的赤泥改性方法将会是今后研究的一个重要方向;

2) 目前的研究中使用的都是粉体赤泥基水处理材料, 但是粉体材料存在着回收利用困难的确定, 如何解决这个问题也是未来的一个研究重点;

3) 赤泥处理废水后可能由一般固体废弃物转变为危险固体废弃物, 因此不仅要考察赤泥基材料的水处理效果, 还要考虑赤泥的最终去向, 这也会是今后一个重要的研究内容;

4) 赤泥对各种污染物的去除机理尚不完善, 多数研究还只停留在单一污染物的去除, 对多元复合污染物体系的研究较少。

REFERENCES

- [1] PÉREZ-VILLAREJO L, CORPAS-IGLESIAS F A, MARTÍNEZ-MARTÍNEZ S, et al. Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry[J]. Construction and Building Materials, 2012, 35: 656-665.
- [2] 成 唯, 李 晔, 李于晓, 等. 铝土矿-赤泥活化处理的混

- 凝剂除磷性能及机理研究[J]. 武汉理工大学学报, 2018, 40(7): 72–77, 100.
- CHENG Wei, LI Ye, LI Yu-xiao, et al. Phosphorus removal performance and mechanism studies of composite coagulant with bauxite and red mud[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2018, 40(7): 72–77, 100.
- [3] MUKIZA E, ZHANG L, LIU X, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 141: 187–199.
- [4] ZHANG M, ZHAO M, ZHANG G, et al. Durability of red mud-fly ash based geopolymer and leaching behavior of heavy metals in sulfuric acid solutions and deionized water[J]. Construction and Building Materials, 2016, 124: 373–382.
- [5] LAKSHMI NARAYANAN S, VENKATESAN G, VETHA POTHEHER I. Equilibrium studies on removal of lead (II) ions from aqueous solution by adsorption using modified red mud[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2018, 15(8): 1687–1698.
- [6] WANG Y, ZHANG TA, LYU G, et al. Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 188: 456–465.
- [7] KHAIRUL M A, ZANGANEH J, MOGHADDERI B. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 141: 483–498.
- [8] WANG X, SUN T, WU S, et al. A novel utilization of Bayer red mud through co-reduction with a limonitic laterite ore to prepare ferronickel[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 216: 33–41.
- [9] ZHAO J, WANG Y, KANG J, et al. Effect of SnO₂ on the structure and chemical durability of the glass prepared by red mud[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 509: 54–59.
- [10] WANG M, LIU X. Applications of red mud as an environmental remediation material: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 408: 124420.
- [11] WANG S, JIN H, DENG Y, et al. Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 289: 125136.
- [12] WANG W, CHEN W, LIU H, et al. Recycling of waste red mud for production of ceramic floor tile with high strength and lightweight[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 748: 876–881.
- [13] XIE W M, ZHOU F P, BI X L, et al. Accelerated crystallization of magnetic 4A-zeolite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 358: 441–449.
- [14] LIU R X, POON C S. Utilization of red mud derived from bauxite in self-compacting concrete[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112: 384–391.
- [15] SU M, LIAO C Z, MA S, et al. Evaluation on the stabilization of Zn/Ni/Cu in spinel forms: Low-cost red mud as an effective precursor[J]. Environmental Pollution, 2019, 249: 144–151.
- [16] AGRAWAL S, RAYAPUDI V, DHAWAN N. Microwave reduction of red mud for recovery of iron values[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2018, 4(4): 427–436.
- [17] 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): 459–464.
- NAN Xiang-li, ZHANG Ting-an, LIU Yan, et al. Main categories of red mud and its environmental impacts[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(S1): 459–464.
- [18] ZHANG M, ZHAO M, ZHANG G, et al. Reaction kinetics of red mud-fly ash based geopolymers: Effects of curing temperature on chemical bonding, porosity, and mechanical strength[J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 93: 175–185.
- [19] TANG W C, WANG Z, LIU Y, et al. Influence of red mud on fresh and hardened properties of self-compacting concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 178: 288–300.
- [20] SNARS K, GILKES R J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications[J]. Applied Clay Science, 2009, 46(1): 13–20.
- [21] VACHON P, TYAGI R D, AUCLAIR J C, et al. Chemical and biological leaching of aluminum from red mud[J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(1): 26–30.
- [22] KOSHY N, DONDROB K, HU L, et al. Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud[J]. Construction and Building Materials, 2019, 206: 287–296.
- [23] WANG L, YU I K M, TSANG D C W, et al. Transforming wood waste into water-resistant magnesia-phosphate cement particleboard modified by alumina and red mud[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 168: 452–462.
- [24] WANG Q, YU H, BEN T, et al. Preparation of lightweight high-strength thermal insulation and decoration integration porous ceramics using red mud[J]. Journal of the Australian

- Ceramic Society, 2020, 56(1): 91–98.
- [25] XU Y T, YANG B, LIU X M, et al. Investigation of the medium calcium based non-burnt brick made by red mud and fly ash: Durability and hydration characteristics[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2019, 26(8): 983–991.
- [26] LIU S, GUAN X, ZHANG S, et al. Sintered Bayer red mud based ceramic bricks: Microstructure evolution and alkalis immobilization mechanism[J]. Ceramics International, 2017, 43(15): 13004–13008.
- [27] CHEN R, CAI G, DONG X, et al. Mechanical properties and micro-mechanism of loess roadbed filling using by-product red mud as a partial alternative[J]. Construction and Building Materials, 2019, 216: 188–201.
- [28] SCRIBOT C, MAHERZI W, BENZERZOUR M, et al. A laboratory-scale experimental investigation on the reuse of a modified red mud in ceramic materials production[J]. Construction and Building Materials, 2018, 163: 21–31.
- [29] KRITIKAKI A, ZAHARAKI D, KOMNITSAS K. Valorization of industrial wastes for the production of glass-ceramics[J]. Waste and Biomass Valorization, 2016, 7(4): 885–898.
- [30] BORRA C R, BLANPAIN B, PONTIKES Y, et al. Recovery of rare earths and major metals from bauxite residue (red mud) by alkali roasting, smelting, and leaching[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2017, 3(2): 393–404.
- [31] RATHAN RAJ R, BRIJITTA J, DAMACHANDRAN D, et al. Microstructure evolution in ordinary Portland cement-metakaolin-red mud-based ternary blended cement[J]. Journal of The Institution of Engineers (India): Series A, 2019, 100(4): 707–718.
- [32] SGLAVO V M, MAURINA S, CONCI A, et al. Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(3): 245–252.
- [33] DEIHIMI N, IRANNAJAD M, REZAI B. Characterization studies of red mud modification processes as adsorbent for enhancing ferricyanide removal[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 206: 266–275.
- [34] KIM S Y, JUN Y, JEON D, et al. Synthesis of structural binder for red brick production based on red mud and fly ash activated using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Na_2CO_3 [J]. Construction and Building Materials, 2017, 147: 101–116.
- [35] KIM Y, LEE Y, KIM M, et al. Preparation of high porosity bricks by utilizing red mud and mine tailing[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 207: 490–497.
- [36] COLLAZO A, FERNÁNDEZ D, IZQUIERDO M, et al. Evaluation of red mud as surface treatment for carbon steel prior painting[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 52(4): 351–358.
- [37] ABDULVALIYEV R A, AKCIL A, GLADYSHEV S V, et al. Gallium and vanadium extraction from red mud of Turkish alumina refinery plant: Hydrogarnet process[J]. Hydrometallurgy, 2015, 157: 72–77.
- [38] SRIKANTH S, RAY A K, BANDOPADHYAY A, et al. Phase constitution during sintering of red mud and red mud-fly ash mixtures[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(9): 2396–2401.
- [39] LIN J Y, KIM M, LI D, et al. The removal of phosphate by thermally treated red mud from water: The effect of surface chemistry on phosphate immobilization[J]. Chemosphere, 2020, 247: 125867.
- [40] AKHURST D J, JONES G B, CLARK M, et al. Phosphate removal from aqueous solutions using neutralised bauxite refinery residues (Bauxsol)[J]. Environmental Chemistry, 2006, 3(1): 65–74.
- [41] GENÇ-FUHRMAN H, TJELL J C, MCCONCHIE D. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol)[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 271(2): 313–320.
- [42] YUE Q, ZHAO Y, LI Q, et al. Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1): 741–748.
- [43] 练佳佳, 唐庆杰, 吴文荣, 等. 焙烧对赤泥比表面积及孔隙结构影响的研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(6): 2106–2111.
- LIAN Jia-jia, TANG Qing-jie, WU Wen-rong, et al. Effect of roasting on the specific surface area and pore structure of red mud[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(6): 2106–2111.
- [44] SAHU R C, PATEL R K, RAY B C. Neutralization of red mud using CO_2 sequestration cycle[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1): 28–34.
- [45] HUA Y, HEAL K V, FRIESL-HANL W. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 325: 17–30.
- [46] FREIRE T S S, CLARK M W, COMARMOND M J, et al. Electroacoustic isoelectric point determinations of bauxite

- refinery residues: Different neutralization techniques and minor mineral effects[J]. *Langmuir*, 2012, 28(32): 11802–11811.
- [47] LI Y, LIU C, LUAN Z, 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.
- [48] KAZAK O, TOR A. In situ preparation of magnetic hydrochar by co-hydrothermal treatment of waste vinasse with red mud and its adsorption property for Pb(II) in aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122391.
- [49] TSAMO C, DJOMOU DJONGA P N, DANGWANG DIKDIM J M, et al. Kinetic and equilibrium studies of Cr(VI), Cu(II) and Pb(II) removal from aqueous solution using red mud, a low-cost adsorbent[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2018, 43(5): 2353–2368.
- [50] LYU F, NIU S, WANG L, et al. Efficient removal of Pb(II) ions from aqueous solution by modified red mud[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 406: 124678.
- [51] NADAROGLU H, KALKAN E, DEMIR N. Removal of copper from aqueous solution using red mud[J]. *Desalination*, 2010, 251(1): 90–95.
- [52] 刘江龙, 郭焱, 席艺慧. FeCl₃和十六烷基三甲基溴化铵改性赤泥对水中铜离子的吸附性能和机理[J]. *化工进展*, 2020, 39(2): 776–789.
- LIU Long-jiang, GUO Yan, XI Yi-hui. Adsorption and mechanism of copper ions in water by red mud modified with FeCl₃ and hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(2): 776–789.
- [53] ERDEM M, ALTUNDOĞAN H S, TÜMEN F. Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(9): 1045–1052.
- [54] GUPTA V K, GUPTA M, SHARMA S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—An aluminium industry waste[J]. *Water Research*, 2001, 35(5): 1125–1134.
- [55] VERMA B, BALOMAJUMDER C. Red mud (aluminum industrial waste): An eco-friendly treatment of electroplating effluent[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2020, 98(11): 2368–2380.
- [56] ZHU C, LUAN Z, WANG Y, et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 57(1): 161–169.
- [57] HA X L, HOANG N H, NGUYEN T T N, et al. Removal of Cd(II) from aqueous solutions using red mud/graphene composite[C]//Proceedings of the 4th Congrès International de Géotechnique-Ouvrages-Structures, Singapore, F 2018//, 2018. Springer Singapore. 2018, 7: 1044-1052.
- [58] YANG T, WANG Y, SHENG L, et al. Enhancing Cd(II) sorption by red mud with heat treatment: Performance and mechanisms of sorption[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 255: 109866.
- [59] KHAN T A, CHAUDHRY S A, ALI I. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 202: 165–175.
- [60] LI Y, HUANG H, XU Z, et al. Mechanism study on manganese(II) removal from acid mine wastewater using red mud and its application to a lab-scale column[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 253: 119955.
- [61] WANG Z, LIU G, ZHENG H, et al. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177: 308–317.
- [62] IFTHIKAR J, WANG J, WANG Q, et al. Highly Efficient lead distribution by magnetic sewage sludge biochar: Sorption mechanisms and bench applications[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 399–406.
- [63] ZHAO Y, ZHANG J, ZHENG C. Release and removal using sorbents of chromium from a high-Cr lignite in Shenbei coalfield, China[J]. *Fuel*, 2013, 109: 86–93.
- [64] QI X, WANG H, ZHANG L, et al. Removal of Cr(III) from aqueous solution by using bauxite residue (red mud): Identification of active components and column tests[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125560.
- [65] D J V. Stability constants of metal-ion complexes (Sillen, Lars Gunnar; Martell, Arthur E.)[J]. *Journal of Chemical Education*, 1965, 42(9): 521.
- [66] KOTAŚ J, STASICKA Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107(3): 263–283.
- [67] KAUR G, COUPERTHWAITTE S J, MILLAR G J. Enhanced removal of Mn(II) from solution by thermally activated Bayer precipitates[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 134: 166–175.
- [68] LI X, JI M, NGHIEM L D, et al. A novel red mud adsorbent for phosphorus and diclofenac removal from wastewater[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 303: 112286.

- [69] YE J, CONG X, ZHANG P, et al. Operational parameter impact and back propagation artificial neural network modeling for phosphate adsorption onto acid-activated neutralized red mud[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 216: 35–41.
- [70] PEPPER R A, COUPERTHWAIT S J, MILLAR G J. Re-use of waste red mud: Production of a functional iron oxide adsorbent for removal of phosphorous[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 25: 138–148.
- [71] ABDELHAY A, AL BSOUL A, AL-OTHMAN A, et al. Kinetic and thermodynamic study of phosphate removal from water by adsorption onto (*Arundo donax*) reeds[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2017, 36(1/2): 46–61.
- [72] PEPPER R A, COUPERTHWAIT S J, MILLAR G J. Value adding red mud waste: Impact of red mud composition upon fluoride removal performance of synthesised akaganeite sorbents[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2): 2063–2074.
- [73] BABU A N, MOHAN G V K, KALPANA K, et al. Removal of fluoride from water using H_2O_2 -treated fine red mud doped in Zn-alginate beads as adsorbent[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1): 906–916.
- [74] LI L, ZHU Q, MAN K, et al. Fluoride removal from liquid phase by Fe-Al-La trimetal hydroxides adsorbent prepared by iron and aluminum leaching from red mud[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 237: 164–172.
- [75] PEPPER R A, COUPERTHWAIT S J, MILLAR G J. A novel akaganeite sorbent synthesised from waste red mud: Application for treatment of arsenate in aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5): 6308–6316.
- [76] WU C, HUANG L, XUE S-G, et al. Arsenic sorption by red mud-modified biochar produced from rice straw[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(22): 18168–18178.
- [77] LÓPEZ-GARCÍA M, MARTÍNEZ-CABANAS M, VILARIÑO T, et al. New polymeric/inorganic hybrid sorbents based on red mud and nanosized magnetite for large scale applications in As(V) removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 117–125.
- [78] TOR A, CENGELÖGLÜ Y, ERSOZ M. Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure[J]. *Desalination*, 2009, 242(1): 19–28.
- [79] HUANG W, WANG S, ZHU Z, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158(1): 35–42.
- [80] LIANG W, COUPERTHWAIT S J, KAUR G, et al. Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 423: 158–165.
- [81] SAHU R C, PATEL R, RAY B C. Utilization of activated CO_2 -neutralized red mud for removal of arsenate from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1): 1007–1013.
- [82] LI Y, WANG J, LUAN Z, et al. Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1): 131–137.
- [83] AYDIN S, AYDIN M E, BEDUK F, et al. Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe_3O_4 /red mud-nanoparticles[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 670: 539–546.
- [84] ZHANG L, ZHANG H, GUO W, et al. Removal of malachite green and crystal violet cationic dyes from aqueous solution using activated sintering process red mud[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 93/94: 85–93.
- [85] 王亚光, 刘晓明. 赤泥基光催化材料降解水中有机污染物的应用现状及发展趋势[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(1): 22–32.
- WANG Ya-guang, LIU Xiao-ming. Review on the application and development of red mud-based photocatalytic materials for degradation of organic pollutants in water[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(1): 22–32.
- [86] LI L, CHU Y, LIU Y, et al. Template-free synthesis and photocatalytic properties of novel Fe_2O_3 hollow spheres[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(5): 2123–2127.
- [87] TACHIKAWA T, FUJITSUKA M, MAJIMA T. Mechanistic insight into the TiO_2 photocatalytic Reactions: Design of new photocatalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(14): 5259–5275.
- [88] XIA Y, YIN L. Core-shell structured $\alpha-Fe_2O_3@TiO_2$ nanocomposites with improved photocatalytic activity in the visible light region[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2013, 15: 18627–18634.
- [89] NAGARJUNA R, CHALLAGULLA S, GANESAN R, et al. High rates of Cr(VI) photoreduction with magnetically recoverable nano- $Fe_3O_4@Fe_2O_3/Al_2O_3$ catalyst under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308(10): 1–10.

- 59–66.
- [90] WANG C, YIN L, ZHANG L, et al. Magnetic (γ -Fe₂O₃@SiO₂)_n@TiO₂ functional hybrid nanoparticles with activated photocatalytic ability[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(10): 4008–4011.
- [91] SHI W, REN H, LI M, et al. Tetracycline removal from aqueous solution by visible-light-driven photocatalytic degradation with low cost red mud wastes[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122876.
- [92] SAHU M K, PATEL R K. Novel visible-light-driven cobalt loaded neutralized red mud (Co/NRM) composite with photocatalytic activity toward methylene blue dye degradation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 40: 72–82.

Research progress on removing pollutants from water by red mud

YI Long-sheng, MI Hong-cheng, WU Qian, XIA Jin, ZHANG Bing-hang

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Red mud, as a solid waste produced in the alumina refining process, contains abundant metal oxides/hydroxides and has rich pore structure and high specific surface area. After simple modification, it can be used as a low-cost water treatment material to effectively remove pollutants from water. Meanwhile, it can achieve the purpose of “treatment of wastes with wastes” and has promising application prospects. In recent years, the use of red mud to remove pollutants from water has attracted wide attention. In this paper, the source, composition, and properties of red mud were analyzed, and the modification and activation methods and the underlying mechanism of red mud were also introduced in detail. The application studies of red mud to remove pollutants were listed, and the corresponding removal mechanisms were expounded. Finally, on the base of previous studies, the shortcomings and future development trend of using red mud to remove pollutants in water were put forward.

Key words: red mud; adsorption; catalytic degradation; heavy metal ions; inorganic anions; organic pollutants; removal mechanism

Foundation item: Project(2018YFC1901901) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-05-19

Corresponding author: YI Long-sheng; Tel: +86-13807311045; E-mail: cmiyls@163.com

(编辑 龙怀中)