

引用格式: 闫飞飞, 刘万超, 练以诚, 等. 铝工业赤泥用于脱硫技术现状及展望[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(2): 34–41.

YAN Feifei, LIU Wanchao, LIAN Yicheng, et al. Current situation and prospect of red mud for desulfurization technology [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2): 34–41.

铝工业赤泥用于脱硫技术现状及展望

闫飞飞^{1,2}, 刘万超^{1,2}, 练以诚^{1,2}, 李永艳³, 张立志³

(1. 中铝环保节能集团有限公司, 北京 101300; 2. 中铝环保节能集团有限公司北京技术中心, 北京 101300;
3. 北京铝能清新环境技术有限公司, 北京 101300)

[摘 要] 以铝工业赤泥作为原料制备工业脱硫剂, 具有来源丰富、价格低廉、理论硫容高等优点, 在低成本脱硫的同时, 达到了“以废制废”的目的。本文总结了铝工业赤泥在脱硫方面的应用, 全面综述了赤泥干法、湿法脱除 SO_2 和 H_2S 的技术现状, 从活性组分利用效率、能量消耗、工艺复杂程度、后续环境问题等几个维度分析对比了几种研究方向各自的优劣, 并展望了未来工业化应用可能遇到的问题和进一步研究方向。指出在湿法浆液脱除烟气中 SO_2 方面, 仍需克服管道堵塞、低效率、高能耗、以及由此产生的大量稀盐处理等技术性难题, 同时应对其含有的过渡金属的反应机理和活化手段进行研究; 在干法脱除 H_2S 方面, 需进一步从低成本活化氧化铁的途径、极端工况环境下的适用性、废脱硫剂的资源化、以及与其他工业固废的协同处理等方面展开研究。

[关键词] 铝工业; 赤泥消纳; 赤泥脱硫; 干法脱硫; 湿法脱硫; SO_2 ; H_2S ; 赤泥综合利用

[中图分类号] X758; TF111.14 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0034-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.004

0 引言

我国作为世界上第一大氧化铝生产国, 2022 年产量为 8 186.2 万 t, 占世界总产量的 55% 左右^[1]。赤泥是氧化铝生产中排出的固体废渣, 具有强碱性和放射性, 为污染性废渣^[2]。由于矿石品位、生产方法和技术水平的不同, 每生产 1 t 氧化铝大约需要排放 1.0~2.5 t 赤泥^[3-5]。按照每生产 1 t 氧化铝排出 1.5 t 赤泥计算, 我国每年排放的赤泥高达上亿吨^[6]。

目前我国赤泥利用率仅为 6% 左右^[1], 2021 年各省份及自治区赤泥利用情况如表 1 所示。氧化铝厂大都采用露天筑坝的方式堆存赤泥, 这种堆存方

表 1 2021 年各省份赤泥利用情况^[7]

Table 1 Utilization of red mud in various provinces in 2021

省份	产生量/万 t	利用量/万 t	利用率/%
山西	2 870	83	2.9
内蒙古	49	0.5	1.0
山东	3 076	350	11.4
河南	1 500	50	3.3
广西	1 580	88	5.6
重庆	180	0	0.0
贵州	795	4.5	0.6
云南	250	0	0.0
总计	10 300	576	5.6

式不仅占用大量土地, 浪费资源, 其中的碱还会向地下渗透, 造成地下水和土壤污染; 裸露的赤泥形成的粉尘随风飘扬, 也会污染大气, 对人类和动植物造成不良影响, 恶化生态环境^[8-9]。国家“十四五”规划指出, 到 2025 年新增的赤泥利用率要达到

[收稿日期] 2023-10-22 [修订日期] 2023-12-01

[录用日期] 2023-12-05 [出版日期] 2024-04-01

[第一作者] 闫飞飞(1992—), 男, 山西吕梁人, 研究员, 主要从事有色金属行业环保技术研究。

[基金项目] 中央引导地方科技发展资金项目(高炉煤气精脱硫工业化应用示范项目 226Z3702G); 黄河流域生态保护和高质量发展联合研究(2022-YRUC-01-0302)。

60%^[10-11]。因此,合理消纳氧化铝生产过程中产生的大量赤泥、缓解环境污染是铝工业发展亟需解决的难题^[12-13]。

二氧化硫(SO₂)作为主要的大气污染物之一,近年来受到广泛关注。火电厂和冶炼厂是SO₂的主要固定排放源^[14]。此外,由于SO₂排放标准越来越严格,许多国家对脱硫方法的要求也越来越高^[15]。目前,工业中利用石灰石/石灰-石膏湿法脱除SO₂的工艺已经成为常见的脱硫方法,但这种方法存在成本高、维护和处理难度大的问题,导致实际投运率不足60%;此外,副产的石膏产量非常大,虽然硫石膏可以被综合利用作为建筑材料,但由于质量问题,绝大部分脱硫石膏被弃置,并造成二次污染,同时该工艺还会增加CO₂的排放^[16-17]。

在化工生产和输送中,硫化氢(H₂S)的存在会导致催化剂中毒、设备和管道腐蚀,这对于燃气的开发和利用带来了严重的影响,此外,H₂S是一种强烈的神经毒剂,被评为职业危害等级Ⅲ级,对于人体和环境都会造成严重的危害^[18-20]。硫化氢是一种有害气体,其脱除主要采用湿法和干法两种工艺。湿法脱硫工艺存在负荷较大、设备投资和运行成本高等问题,干法工艺则整体硫容偏低,难以保证高效脱除和成本效益。此外,干法工艺的整体运行成本也较高,包括设备维护、更换药剂等方面。因此,对硫化氢脱除技术的改进和创新仍然有待进一步完善^[21]。

赤泥中存在可溶性碱,可以将烟气中的酸性物质(如硫化物、氮化物、氟化物)中和脱除^[22-23]。此外,赤泥中富含Fe、Ca等金属氧化物,在我国氧化铁含量在20%以上的赤泥占总量的一半以上^[24],而该组分是工业无氧或低氧气体中H₂S脱除剂的最常见的活性组分^[25-26],如果可以将赤泥用于工业气体脱硫治理,就可以缓解我国赤泥大规模堆存的问题,同时也能极大的降低脱硫的成本^[27]。在铝工业领域,国内外许多学者在赤泥用于脱硫方面做了大量的工作,并取得了一些研究成果。然而,目前仍未实现在工业生产中的大规模应用。本文分别从铝工业赤泥脱除气体中的SO₂和H₂S两方面综述了氧化铝赤泥用于烟气脱硫的技术现状,并展望了未来工业化应用可能面临的问题以及仍需进一步研究的方向。

1 赤泥的种类与分布

赤泥是氧化铝生产过程中排出的废渣,由于其来源、生产工艺、技术水平的差异,其物化性质和组成成分差异较大,因此,不同氧化铝生产企业排放的赤泥在性质、组成和产量方面存在差异。表2列出了部分赤泥化学组成,其资源化利用的方法与自身的化学成分以及企业的地理位置有较大的关联。当前,烧结法赤泥主要用于制作路基材料与建材;相对而言,拜耳法赤泥的应用方向则更为细分,主要分为高铁赤泥与低铁赤泥两类,高铁赤泥主要用于铁的回收,而低铁赤泥则主要用于水泥建材等领域。从化学组成的角度分析,烧结法赤泥在脱除烟气中SO₂方面具有优势,而高铁拜耳法赤泥在还原气氛下脱除H₂S更具效果。

表 2 不同氧化铝企业赤泥化学组成^[13]

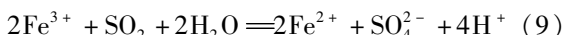
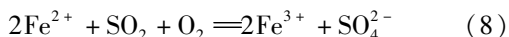
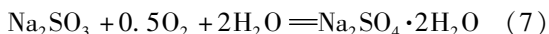
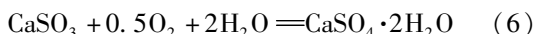
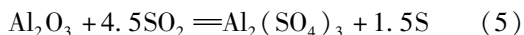
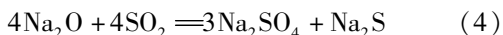
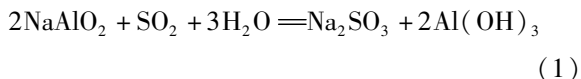
Table 2 Chemical composition of red mud from different alumina enterprises								
生产工艺	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	%
烧结法	22.00	9.02	6.40	41.90	1.70	3.20	2.80	12.98
	21.43	8.12	8.22	44.80	2.03	2.90	2.60	9.90
拜耳法	17.4	57.96	10.81	—	—	0.97	2.20	10.66
	3.98	53.14	16.18	—	—	5.79	2.28	18.63

2 铝工业赤泥用于 SO₂ 脱除

铝工业赤泥用于脱除烟气中SO₂的工艺主要有湿法和干法两种^[28],两种工艺路线的优缺点如表3所示。湿法工艺先将赤泥进行浸出或者将赤泥和水混合制成浆液,利用浸出液或者浆液的碱性及其他活性物质与SO₂反应,从而达到脱硫的目的;干法工艺是将赤泥经过干燥、磨粉、成型、焙烧等工序,制备成具有一定形状的固体脱硫剂,或者经磨粉后以粉末的形式喷入脱硫烟气中^[29]。

2.1 湿法工艺

赤泥中可溶性碱有NaOH、Na₂CO₃等,不溶性碱有硅酸铝钠混合物,这些碱性物质可与SO₂反应生成硫酸盐,反应后的浆液pH值降低,使得赤泥中Fe²⁺溶出,溶解Fe²⁺的氧化促进了SO₂的吸收,生成的Fe³⁺可继续与SO₂反应生成SO₄²⁻。化学方程式见式(1)~(9)^[30]。



2.1.1 赤泥浸出液脱除 SO_2

尹世磊^[31]采用赤泥浸出液进行烟气脱硫试验,常温下,当液固比和液气比分别为(12~16):1、(10~15):1时,脱硫效率为可达99%,为保证良好的脱硫效果,应该维持脱硫液pH值为6左右,并及时补充新鲜的赤泥浸出液,以保持充足的脱硫因子。陈云嫩等^[32]采用赤泥浸出液进行烟气脱硫试验,着重考察了pH值、反应时间对脱硫效率的影响,结果表明,反应时间大于20 min、pH值大于5的时候,脱硫效率高于99%。杨国俊等^[33]采用拜耳法赤泥浸出液与浆液做脱硫中试试验,考察了赤泥矿浆的pH值与烟气中进口和出口 SO_2 浓度的关系,试验结果表明,保持pH值大于5.0时,该吸收剂对 SO_2 的去除率持续达到98%以上,pH值大于6时,每吨赤泥可吸收20 kg SO_2 。

2.1.2 赤泥浆液脱除 SO_2

赤泥与水配置成浆液脱除烟气中 SO_2 是研究最广的技术,位朋等^[34]将赤泥配置成浆液,采用正交法考察 SO_2 进口浓度、液固比、空塔气速、液气比对脱硫效果的影响,结果表明在液固比、空塔气速、液气比、 SO_2 浓度分别为7/1、0.35 m/s、12/1(L/m³)、1700 mg/m³时, SO_2 去除率为97.5%。陶雷等^[30]采用拜耳法与水混合制备浆液进行烟气脱硫研究,考察固液比、反应温度、入口 SO_2 、 O_2 浓度、 SO_4^{2-} 及赤泥中的其他成分对烟气脱硫的影响,结果表明,这些因素对脱硫效率的影响从小到大依次为 O_2 浓度、反应温度、入口 SO_2 浓度、液固比, SO_4^{2-} 的富集对脱硫效果有抑制作用,酸碱反应和催化氧化吸收占整个脱硫过程的98%以上。也有学者将赤泥与其他物质如煤矿废水^[35]、海水^[36-37]、臭氧^[38]、黄磷乳剂^[39]等耦合,同时脱除

烟气中的 SO_2 、 NO_x 、PM2.5等污染物。

2.2 干法

由于赤泥湿法脱硫存在废水处理、设备腐蚀、工艺复杂、容易结垢等问题,近年来中铝郑州研究院开展了利用赤泥本身的吸附性能脱除烟气中 SO_2 的研究。

张腾飞等^[40]通过对赤泥进行 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水热改性,再经过成型、干燥、造粒等工序,制备赤泥基干法脱硫剂,结果表明,经过水热改性后,赤泥添加量为50%的脱硫剂优于市售纯钙基脱硫剂,具有较好的应用前景。康泽双等^[41]公开了一种活化赤泥复合的钙基干法脱硫剂的制备方法,将赤泥活化后,加入强化剂、催化剂、成型剂、活性组分后,挤压成型,干燥后得到钙基干法脱硫剂;反应后,脱硫剂中 CaSO_3 转化为 CaSO_4 的转化率达到90%以上。

表3 铝工业赤泥脱除 SO_2

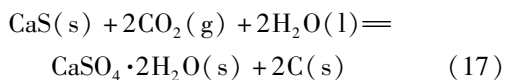
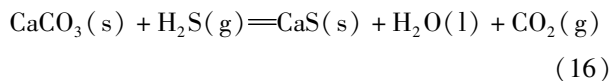
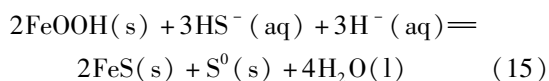
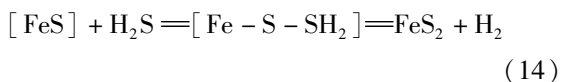
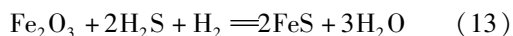
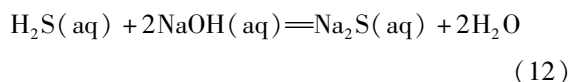
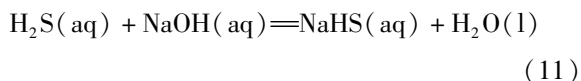
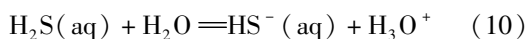
Table 3 Aluminum industry red mud SO_2 removal

除硫工艺	分类	优点	缺点
湿法	浸出液	① SO_2 去除率高;②设备和管道不易板结。	①浸出液收集难度大;②赤泥中可溶性的碱仅占总量的5%左右,占其中具有脱硫活性物质的7%左右,赤泥中脱硫活性组分整体参与度低。
	浆液	赤泥中脱硫活性组分整体利用率高、脱硫选择性强, SO_2 去除率高。	①整体工艺复杂;②脱硫效率低,需多次喷淋才可达石膏法脱硫效果,循环泵和压滤机的能耗较大;③深层的硫酸盐易板结,堵塞管道;④床层阻力大;⑤产生大量的稀盐溶液 ^[42] 。
干法	成型	①床层阻力小、设备与管道不易板结;②整体工艺简单。	① SO_2 去除率低;②制备时需焙烧,增加了能耗。

3 铝工业赤泥用于 H_2S 脱除

相较于赤泥脱除 SO_2 而言,利用赤泥脱除 H_2S 的研究相对较少,这主要是由于脱除 H_2S 的需求端多为焦炉煤气、合成氨、天然气、沼气等源头生产企业^[43],我国氧化铝产地和化工行业距离较远,受到运输半径的限制,且有些行业对脱硫精度要求较

为严格,有的甚至要求下游气体出口硫含量低于 ppb (10^{-9}) 级,而赤泥脱硫具有总硫量去除率高、脱硫精度较低的特点。赤泥对 H_2S 的吸附技术可分为湿法和干法,相关化学反应见式 (10) ~ (17)^[22]。



3.1 湿法

与 SO_2 类似,赤泥湿法脱除气体中的 H_2S 也分为浸出液吸附与赤泥浆液吸附,由于此方面的研究相对较少,本文不再分别叙述。

王学乾等^[44]采用赤泥浸出液吸收 H_2S ,结果表明,赤泥浸出液具有吸收量大、吸收率高、操作难度小等特点,脱硫效率长期保持在 90% 以上,具有可观的经济效益,但此种工艺只是将赤泥中可溶性碱用于烟气脱硫,而市场最常见的脱硫剂主要成分 Fe 元素未参与进来^[24],赤泥中的活性组分整体利用率不高。Ramesh Chandra Sahu 等^[22]将赤泥磨粉,与水混合制备浆液对烟气中 H_2S 进行脱除,结果表明硫化氢以 FeS_2 、 FeS 、 S 和硫化物矿物的形式被去除,采用赤泥浆液脱除烟气中 H_2S 具有活性组分整体利用率高的优点,但存在板结现象。

整体而言,赤泥湿法脱除硫化氢,具有吸收量大、效率高的优点,但与湿法脱除 SO_2 不同的是, H_2S 脱除属源头治理,对脱硫系统压力损失、脱硫温度、压力等要求较为严苛,故赤泥湿法脱除工业气体中的 H_2S 应用前景尚不明朗。

3.2 干法

为了克服赤泥湿法脱硫带来的设备内壁与管道板结、压力损失较大的问题,有学者采用赤泥制备干

法硫化氢脱除剂。姜怡娇等^[45]等选用广西平果铝业拜耳法赤泥作为主要原料,辅以助剂和浸出液经混合、挤条、干燥、焙烧工序制备 H_2S 脱除剂,结果表明,焙烧温度对脱硫效果影响较大,最佳焙烧温度为 300 ~ 350 $^{\circ}\text{C}$,吸附剂的常温穿透硫容最高可达 19.3%^[46]。中铝环保节能集团有限公司公开了一种 H_2S 脱除剂及制备方法^[47],以拜耳法赤泥为原料,经酸活化、混捏、造粒等工序制备脱硫剂,常温下穿透硫容可达 15%。

H_2S 干法脱除剂多以铁系脱硫剂为主,目前多采用人工合成氧化铁的方法制备^[48],即 FeSO_4 -碱性沉淀剂,此过程所用原料多为纯化学物质,制备前端成本较高^[49]。随着钢铁硫化物超低排放政策的进一步落地,为减轻末端脱除 SO_2 的压力,源头脱除 H_2S 有望成为钢铁产业唯一的脱硫工艺,铁系脱硫剂市场需求将会大幅增长,采用赤泥干法制备脱硫剂具有广阔的应用前景^[50-52]。

目前赤泥作为干法脱硫剂可能面临的问题与今后值得研发方向包括:①虽然赤泥中含铁量较高,但其中的铁元素多以结晶较为致密的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形式存在^[53],而脱硫活性较高的铁元素的存在形态为晶体结构较为疏松 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ ^[54],需进一步活化转晶,目前针对低脱硫活性的原料活化方法有碱性活化、酸解活化、还原活化等,因此赤泥作为干法 H_2S 脱除剂需开展低成本活化方法的研究^[20];②使用后的废脱硫剂,因含有大量 FeS 、 Fe_2S_3 ,具有一定的可燃性,是一种危险废物,可能存在将二类一般固废转为危险废弃物的两难境地,需进一步研究如何处置使用后的赤泥基干法硫化氢脱除剂^[55-56];③由于赤泥作为脱硫剂易糊化,在一些高含水量的极端工况环境下,可能会存在脱硫剂粉化现象,造成整个脱硫系统阻力上升^[57]。

4 结论与展望

采用铝工业赤泥进行脱硫不仅运行成本低廉,还能有效解决我国大量赤泥堆放所带来的环境污染和资源浪费问题,能够实现废物再利用,因此该资源化方向具有广阔的研究意义和市场应用前景。

1) 赤泥的组分受矿石来源、生产工艺、技术水平的影响较大,因此,选择适宜的脱硫工艺显得尤为重要,需要深入了解各类赤泥的组分特征,并针对性地进行调整和优化。只有因地制宜,才能有效处理

气体中的含硫化合物问题,同时将其转化为一种有价值的资源。

2)采用赤泥浸出液用于工业烟气脱硫具有赤泥中活性组分整体利用率不高、对缓解赤泥大规模堆存作用较小的缺点。采用浆液用于工业烟气脱硫的研究较为成熟,是赤泥用于烟气脱硫最接近的市场化应用研究方向,但仍需克服以下问题:①赤泥浆液在脱硫过程中容易出现板结、堵塞管道等现象;②相较于传统钙基脱硫剂,赤泥浆液脱硫剂具有整体效率低、能耗高的问题;③高液固比带来的大量稀盐溶液后续处理问题;④赤泥中含有大量过渡金属,如Fe、Al等元素,这些元素在浆液状态下是否对烟气中的 SO_2 、 H_2S 具有脱除活性,以及这些元素的活化方法等还需进行深入研究。

3)随着超低排放政策在钢铁行业的进一步落地,赤泥作为干法铁系 H_2S 脱除剂的应用前景广阔,目前研究相对较少,以下几个研究方向值得关注:①赤泥中铁元素的赋存形态及低成本活化方法;②高含水量、高硫、高氯等极端工况下的适用性;③废赤泥脱硫剂作为易燃性危废的再生和资源化利用;④与其他工业固危废协同制备脱硫剂。

[参考文献]

- [1] 李帅,周斌,刘万超,等. 赤泥综合利用产业化现状、存在问题及解决方略探讨[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(5): 32-36.
LI Shuai, ZHOU Bin, LIU Wanchao, et al. Discussion on the current situation, existing problems and solution strategies of industrialization of comprehensive utilization of red mud [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(5): 32-36.
- [2] Shaohan Wang, Huixin Jin, Yuandan Xiao, et al. Comprehensive utilization status of red mud in China: a critical review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 289(125136).
- [3] M Jothilingam, P Paul. Study on the strength characteristics of carbonated red mud concrete [J]. Pollution Research, 2018, 37(2): 424-429.
- [4] S Rai, S Bahadure, M J Chaddha, et al. A way forward in waste management of red mud/bauxite residue in building and construction industry [J]. Transactions of Indian National Academy of Engineering, 2020, 5(1): 1-12.
- [5] A Mohapatra, P Bose, S S Pandit, et al. Bulk utilization of red mud in geopolymer based products[J]. Advances in Sciences and Engineering, 2020, 12(2): 86-91.
- [6] R Thakor, A Raval, J Pitroda. Utilization of industrial waste material red mud: a review [C] // International Conference on Environmental Pollution and Its Control Epic-2019, [S.l.]: [s.n.], 2019.
- [7] 葛红林,范顺科,史志荣,等. 2021年赤泥绿色利用发展报告

- [R]. 北京:中国有色金属工业协会, 2022.
- GE Honglin, FAN Shunke, SHI Zhirong, et al. Development report of red mud green utilization in 2021 [R]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2022.
- [8] 刘林. 赤泥脱硫工艺研究[D]. 河北:河北科技大学, 2017.
LIU Lin. Study on red mud desulfurization process [D]. Hebei: Hebei University of Science and Technology, 2017.
- [9] R miláčič T-Zuliani-J-Ščančar. Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures[J]. Science of the Total Environment, 2012, 426: 359-365.
- [10] 唐仁敏. 提升大宗固废综合利用水平全面提高资源利用效率——国家发展改革委有关负责同志就《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》答记者问[J]. 中国经贸导刊, 2021, (8): 14-15.
TANG Renmin. Improving the comprehensive utilization level of bulk solid waste to fully improve resource utilization efficiency-relevant officials from the National Development and Reform Commission answered questions on the “guiding opinions on comprehensive utilization of bulk solid waste in the 14th Five-Year Plan” [J]. China Economic and Trade Guide, 2021, (8): 14-15.
- [11] 张玲, 於霞, 王智慧. 我国大宗固废综合利用产业发展现状及前景分析[J]. 科技创新导报, 2022, 19(11): 3.
ZHANG Ling, YU Xia, WANG Zhihui. Analysis of the current situation and prospects of comprehensive utilization of bulk solid waste in China [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2022, 19(11): 3.
- [12] 李先海. 赤泥对混凝土骨料/胶凝材料界面影响行为研究[D]. 贵州:贵州大学, 2021.
LI Xianhai. Study on the influence behavior of red mud on the interface of concrete aggregate/binder materials [D]. Guizhou: Guizhou University, 2021.
- [13] 张然. 拜耳法赤泥碱介质中相结构转化应用基础研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2012.
ZHANG Ran. Basic research on the application of phase structure transformation in Bayer red mud alkaline medium [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [14] C V Raghunath, M K Mondal. Experimental scale multi component absorption of SO_2 and NO by NH_3/NaClO scrubbing [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314: 537-547.
- [15] Q C Yu, D Yong, W Fei, et al. Comparison of desulfurization kinetics of copper oxide sorbent [J]. Journal of Central South University, 2015, 22(8): 2902-2908.
- [16] 尹华强, 郭家秀, 楚英豪, 等. 烟气多污染物控制原理与技术[M]. 四川: 科学出版社, 2022.
YIN Huaqiang, GUO Jiaxiu, CHU Yinghao, et al. Principles and technologies for multi-pollutant control of flue gas [M]. Sichuan: Science Press, 2022.
- [17] 夏豪杰, 陈祖云. 烟气脱除 SO_2 技术研究及应用进展[J].

- 硫酸工业, 2022(2): 5-9, 30.
- XIA Haojie, CHEN Zuyun. Research progress and application of SO₂ removal technology from flue gas [J]. Sulfuric Acid Industry, 2022(2): 5-9, 30.
- [18] 李红营, 张信伟, 王海洋, 等. 硫化氢处理及硫资源利用研究进展[J]. 当代化工, 2022, 51(6): 1479-1486.
- LI Hongying, ZHANG Xinwei, WANG Haiyang, et al. Research progress on hydrogen sulfide treatment and utilization of sulfur resources[J]. Modern Chemical Industry, 2022, 51(6): 1479-1486.
- [19] S Shah-M, M T sapatsis, I Siepmann-J. Hydrogen sulfide capture: from absorption in polar liquids to oxide, zeolite, and metal-organic framework adsorbents and membranes [J]. Chemical reviews, 2017, 117(14): 9755-9803.
- [20] 上官炬, 常丽萍, 苗茂谦. 气体净化分离技术[M]. 太原: 气体净化分离技术, 2012.
- SHANGGUAN Ju, CHANG Liping, MIAO Maoqian. Gas purification and separation technology [M]. Taiyuan: Gas Purification and Separation Technology, 2012.
- [21] 任秀蓉, 张宗友, 常丽萍, 等. 气体净化中的硫化氢脱除技术研究[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(6): 70-73.
- REN Xiurong, ZHANG Zongyou, CHANG Liping, et al. Study on hydrogen sulfide removal technology in gas purification[J]. Clean Coal Technology, 2007, 13(6): 70-73.
- [22] Sahua R C, Patela R, Ray B C. Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(2011): 1587-1592.
- [23] Liu B. Effects of red mud on emission control of nox precursors during sludge pyrolysis: a Protein Model Compound Study[J]. Waste Management, 2019, 85(FEB.): 452-463.
- [24] K Wang YLXLZDLTZ. Production of pig iron from high-iron red mud by smelting reduction[J]. Light Metals, 2022, : 41-47.
- [25] 李树琰, 郭斌, 任爱玲, 等. 多元改性氧化铁制备及脱硫硫化氢性能研究[J]. 煤炭与化工, 2017, 40(12): 24-28.
- LI Shuyan, GUO Bin, REN Ailing, et al. Preparation and H₂S removal performance of multi-modified iron oxides[J]. Coal and Chemical Industry, 2017, 40(12): 24-28.
- [26] B C Kwon, M Kang, N Park, et al. Improvement of oxygen mobility with the formation of defects in the crystal structure of red mud as an oxygen carrier for chemical looping combustion [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(11): 7075-7080.
- [27] 吕常胜, 王家伟, 路长远, 等. 拜耳法赤泥脱硫概述[J]. 广州化工, 2012, 40(18): 20-22.
- LYU Changsheng, WANG Jiawei, LU Changyuan, et al. Overview of Bayer red mud desulfurization [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(18): 20-22.
- [28] 陈义, 李军旗, 黄芳, 等. 拜耳赤泥吸收二氧化硫的实验研究[C]//2008 年全国冶金物理化学学术会议专辑(下册), 贵阳:《中国稀土学报》编辑委员会, 2008.
- CHEN Yi, LI Junqi, HUANG Fang, et al. Experimental study on sulfur dioxide absorption by Bayer red mud[C]//Proceedings of the National Conference on Metallurgical Physical Chemistry in 2008 (Vol. II), Guiyang: Editorial Committee of China Rare Earths, 2008.
- [29] 左晓琳, 李彬, 胡学伟, 等. 氧化铝厂赤泥烟气脱硫的研究进展[J]. 矿冶, 2017, 26(2): 52-55.
- ZUO Xiaolin, LI Bin, HU Xuewei, et al. Research progress on flue gas desulfurization by red mud in alumina plants[J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(2): 52-55.
- [30] TAO Lei, WU Heng, WANG Jie, et al. Removal of SO₂ from flue gas using Bayer red mud: Influence factors and mechanism [J]. Journal of Central South University, 2019, 26(2): 467-478.
- [31] 尹世磊. 利用赤泥浸出液进行烟气脱硫的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- YIN Shilei. Study on flue gas desulfurization using red mud leachate [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [32] 陈云嫩, 聂锦霞. 赤泥附液吸收烟气中的二氧化硫[J]. 有色金属, 2007, 59(4): 153-155.
- CHEN Yunnen, NIE Jinxia. Absorption of sulfur dioxide from flue gas by red mud filtrate [J]. Nonferrous Metals, 2007, 59(4): 153-155.
- [33] 杨国俊, 于海燕, 李威, 等. 赤泥脱硫的工程化试验研究[J]. 轻金属, 2010, 38(9): 26-29.
- YANG Guojun, YU Haiyan, LI Wei, et al. Engineering experiment study on red mud desulfurization[J]. Light Metals, 2010, 38(9): 26-29.
- [34] 位朋, 李惠萍, 靳苏静, 等. 氧化铝赤泥用于工业烟气脱硫的研究[J]. 化工进展, 2011, 30(S1): 344-347.
- WEI Peng, LI Huiping, JIN Sujing, et al. Study on industrial flue gas desulfurization using alumina red mud [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(S1): 344-347.
- [35] Changyu Li, Yanqing Sheng, Xiangyu Sun. Simultaneous removal of SO₂ and NO_x by a combination of red mud and coal mine drainage[J]. Environmental Engineering Science, 2019, 36(4): 0-9.
- [36] 刘中凯, 闫琨, 康泽双, 等. 拜耳法赤泥与海水混合用于烟气脱硫试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021, 17(9): 104-110.
- LIU Zhongkai, YAN Kun, KANG Zeshuang, et al. Experiment on flue gas desulfurization using Bayer red mud mixed with seawater [J]. Nonferrous Metals (Smelting Section), 2021, 17(9): 104-110.
- [37] 刘中凯, 刘万超, 闫琨, 等. 一种采用赤泥和海水制备的混合脱硫剂及其烟气脱硫的方法: CN 107899383 A [P]. 2018-4-13.
- LIU Zhongkai, LIU Wanchao, YAN Kun, et al. A hybrid desulfurizer prepared with red mud and seawater and its method for flue gas desulfurization: China, CN 107899383 A [P].

- 2018-4-13.
- [38] Bin Li, Heng Wu, Xiaolong Liu, et al. Simultaneous removal of SO_2 and NO using a novel method with red mud as absorbent combined with O_3 oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392(11): 122270.
- [39] Yu Liu, Li Bin, Xiaoli Lei. Novel method for high-performance simultaneous removal of NO_x and SO_2 by coupling yellow phosphorus emulsion with red mud[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428(131991): 1-14.
- [40] 张腾飞, 康泽双, 闫琨, 等. 改性赤泥脱硫剂干法脱硫性能研究[J]. 轻金属, 2021, 4(5): 10-14.
ZHANG Tengfei, KANG Zeshuang, YAN Kun, et al. Study on dry desulfurization performance of modified red mud desulfurizer[J]. Light Metals, 2021, 4(5): 10-14.
- [41] 康泽双, 刘万超, 练以诚, 等. 一种活化赤泥复合的钙基干法脱硫剂的制备方法 & 脱硫剂: CN 112295400 A[P]. 2022-2-2.
KANG Zeshuang, LIU Wanchao, LIAN Yicheng, et al. Preparation method and desulfurizer of activated red mud composite calcium-based dry desulfurizer; CN 112295400 A[P]. 2022-2-2.
- [42] Yancun Qi. The neutralization and recycling of red mud-a review[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1759(1): 012004.
- [43] 梁兴禄, 汪晓梅. 888 法脱硫的特点及应用技术综述(上)[J]. 化工催化剂及甲醇技术, 2005, 1(5): 16-20.
LIANG Xinglu, WANG Xiaomei. Review on characteristics and application technology of 888 desulfurization method (Part I)[J]. Chemical Catalysts and Methanol Technology, 2005, 1(5): 16-20.
- [44] 王学谦, 宁平. 氧化铝生产赤泥附液吸收 H_2S 实验研究[J]. 云南化工, 2002, 29(4): 7-8.
WANG Xueqian, NING Ping. Experimental study on H_2S absorption by red mud filtrate in alumina production[J]. Yunnan Chemical Industry, 2002, 29(4): 7-8.
- [45] 姜怡娇, 宁平, 吴满昌, 等. 氧化铝厂赤泥制备 H_2S 吸附剂的试验与应用[J]. 有色金属, 2003, 55(S1): 71-73.
JIANG Yijiao, NING Ping, WU Manchang, et al. Experiment and application of red mud prepared as H_2S adsorbent in alumina plant[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(S1): 71-73.
- [46] L P T Hien, L T A Huy, P D Thanh, et al. Preparation of activated red mud and its application for removal of hydrogen sulfide in air[J]. Science & Technology Development Journal-Engineering and Technology, 2020, 2020(2): 140-145.
- [47] 刘万超, 闫飞飞, 练以诚, 等. 一种硫化氢脱除剂及其制备方法: CN 115594380 A[P]. 2023-1-25.
LIU Wanchao, YAN Feifei, LIAN Yicheng, et al. A hydrogen sulfide removal agent and its preparation method; CN 115594380 A[P]. 2023-1-25.
- [48] 杨超. 多孔纳米氧化锌基常温精脱硫剂制备及构效关系[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- YANG Chao. Preparation and structure-performance relationship of porous nano zinc oxide-based room temperature desulfurizer[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.
- [49] 王鲁璐, 王立贤, 崔永君. 球型羟基氧化铁脱硫剂用于脱除水中硫化氢的研究[J]. 能源化工, 2018, 39(3): 55-59.
WANG Lulu, WANG Lixian, CUI Yongjun. Study on the removal of hydrogen sulfide from water by spherical hydroxylated iron oxide desulfurizer[J]. Energy and Chemical Industry, 2018, 39(3): 55-59.
- [50] 陈兴业, 向轶, 陈艳艳, 等. 高炉煤气精脱硫工艺路线探究[J]. 中国环保产业, 2021, 42(3): 31-34.
CHEN Xingye, XIANG Yi, CHEN Yanyan, et al. Study on the process route of fine desulfurization of blast furnace gas[J]. China Environmental Protection Industry, 2021, 42(3): 31-34.
- [51] 孙曼丽, 张敏, 王键, 等. 高炉煤气全干式精脱硫工艺路线探讨[J]. 钢铁, 2022, 57(4): 148-157.
SUN Manli, ZHANG Min, WANG Jian, et al. Discussion on the process route of fully dry desulfurization of blast furnace gas[J]. Iron and Steel, 2022, 57(4): 148-157.
- [52] 谭彦. 高炉煤气全干式精脱硫工艺路线研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2022, 42(18): 175-177.
TAN Yan. Study on the process route of fully dry desulfurization of blast furnace gas[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2022, 42(18): 175-177.
- [53] Zhiguang Gong, S Niu, Chunmei Lu, et al. Facile synthesis of porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures from mil-100(fe) via sacrificial templating method, as efficient catalysts for NH_3 -SCR reaction[J]. Materials Research Bulletin, 2020, 123(18): 110693.
- [54] 樊惠玲. 氧化铁高温煤气脱硫行为及助剂影响规律的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2004.
FAN Huiling. Study on the desulfurization behavior of iron oxide in high temperature coal gas and the influence of additives[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004.
- [55] Guan Huang, Enyun He, Zhongde Wang, et al. Synthesis and characterization of gamma- Fe_2O_3 for H_2S removal at low temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(34): 8469-8478.
- [56] Tao Wang, Bing Hu, Junjun Tan, et al. Removal of hydrogen sulfide by hydroxyl-ferric oxide in a slurry reactor at low temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(4): 1402-1412.
- [57] 马名杰, 刘素珍, 黄山秀, 等. 赤泥脱硫剂强度及耐水性影响因素研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2013, 32(6): 764-767.
MA Mingjie, LIU Suzhen, HUANG Shanxiu, et al. Study on the influence factors of strength and water resistance of red mud desulfurizer[J]. Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science), 2013, 32(6): 764-767.

Current situation and prospect of red mud for desulfurization technology

YAN Feifei^{1,2}, LIU Wanchao^{1,2}, LIAN Yicheng^{1,2}, LI Yongyan³, ZHANG Lizhi³

(1. Environmental Protection and Energy Conservation Group Co. Ltd., CHINALCO, Beijing 101300;

2. Beijing Technical Center of Chinalco Environment and Energy Conservation Co. Ltd., Beijing 101300;

3. Beijing Aluminum Fresh Environmental Technology Co. Ltd., Beijing 102300)

Abstract: As an industrial desulfurizer, aluminum industrial red mud has the advantages of abundant source, low price and high overall sulfur capacity. It achieves the purpose of “waste to waste” while desulfurizing at low cost. In this paper, the application of aluminum industrial red mud in flue gas desulfurization was summarized, and the research progress of dry and wet red mud removal SO₂ and H₂S in flue gas was comprehensively reviewed. The advantages and disadvantages of several research directions were compared and analyzed from several dimensions, such as utilization efficiency of active components, energy consumption, complexity of process and subsequent environmental problems. The possible problems and further research directions of market application in the future are also prospected. It is pointed out that in the SO₂ removal from flue gas by wet grout process, it is still necessary to overcome the technical problems such as pipeline blockage, low efficiency, high energy consumption, and the resulting large amount of dilute salt treatment. At the same time, the reaction mechanism and activation means of the transition metals contained in it should be studied. In terms of dry removal of H₂S, further research should be carried out from the aspects of low-cost activated iron oxide, applicability in extreme environment, recycling of waste desulfurizer, and collaborative treatment with other industrial solid wastes.

Key words: aluminum industry; red mud consumption; red mud desulfurization; dry desulfurization; wet desulfurization; SO₂; H₂S; comprehensive utilization of red mud

铜冠铜箔公司实现 5G 通信关键材料技术新突破

日前,安徽铜冠铜箔集团股份有限公司(以下简称铜冠铜箔公司)申请的“一种电解高阶通讯用极低轮廓电子铜箔的制作方法及应用”发明专利获得国家知识产权局授权。该创新成果标志着我国 5G 通信关键材料技术取得重大突破。

随着全球 5G 通信技术的快速发展,高频高速电子铜箔的需求日益增长。然而,目前国际上高频超低轮廓铜箔的生产技术主要被日本企业垄断,我国该领域的发展尚处于起步阶段,主要依赖进口,这无疑成为我国在 5G 基础材料产业中的“卡脖子”难题。

铜冠铜箔公司的这项发明,正是针对这一技术难题展开。该发明通过特殊的粗化工序和工艺调整,成功实现了“铜箔毛面粗糙度 Rz≤1.0 微米”的目标,且在低粗糙度下维持了一定的剥离强度。这使得该铜箔能够满足 5G、6G 或更新一代通信场景的材料需求,具有传送信号损失低、阻抗小等优良介电特性。

该发明不仅打破了国外技术垄断,填补了国内技术空白,达到了国内领先、国际先进水平,还提升了我国电子铜箔行业的整体技术水平,为我国 5G 产业相关产品的国产替代提供了有力支持。

(资料来源:中国有色金属报)