

赤泥提铝制备 γ -AlOOH 吸附剂及其对刚果红的吸附性能研究

尚柯成^{1,2}, 李中林^{1,2}, 邹婷^{1,2}, 李文权^{1,2}, 张伟光^{1,2}, 李义兵^{1,2}

(1. 桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;
2. 桂林理工大学 有色金属与材料加工新技术教育部重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:研究了以赤泥酸浸所得铝酸钠溶液为原料,通过水热法制备一种具有层状结构的类绣球花状 γ -AlOOH 吸附剂并用于吸附刚果红。考察了溶液初始 pH、刚果红初始质量浓度对吸附的影响,探究了 γ -AlOOH 对刚果红的吸附机制。结果表明:适宜条件下,刚果红饱和吸附量达 1 748.15 mg/g;用准二阶动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型描述吸附过程更合适,吸附行为主要以单层吸附为主;吸附过程是自发、吸热且混乱度增大的。该工艺可为解决水体刚果红污染和赤泥堆积提供一种有效的解决方案,符合“以废治废、变废为宝”绿色发展理念,具有一定推广应用价值。

关键词:赤泥;铝; γ -AlOOH;吸附剂;制备;刚果红;吸附

中图分类号:TQ424;O647.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)01-0091-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.01.013

赤泥是用拜耳法从铝土矿中提取氧化铝后的红褐色强碱性固体废物,从铝土矿中提取 1 t 氧化铝会产生 1~2.5 t 赤泥^[1],2023 年我国赤泥产生量为 1.07 亿 t^[2]。目前,赤泥的处置方法主要以露天堆放为主,一方面由于产量巨大占用大量土地资源,另一方面,在土壤、地下水和空气等环境中会造成严重的碱性污染。因此,对赤泥进行合理处置对于环境保护具有重要意义。目前,赤泥在建筑填充材料、混凝剂和土壤修复等领域应用广泛^[3-6],但直接利用生产成本较高,因此将赤泥中剩余有价金属离子转化为功能材料,逐渐成为实现赤泥高值化应用的有效策略。

勃姆石(γ -AlOOH)因具有较大的比表面积、特殊的多孔结构体系、活性相分散度高和无毒等优点,广泛应用于阻燃材料、涂层、电池隔膜、缓蚀剂、吸附材料的制备^[7-8]。赤泥中仍含 15%~30% 的铝元素^[9],一方面可将这些铝元素进行有

效提取制备高级含铝环保产品,另一方面由于提铝残渣主要成分为氢氧化铁,可重新应用于铁冶炼回收铁元素,从而实现“以废治废、变废为宝”的赤泥绿色发展理念。

有机染料广泛应用于纺织、皮革、造纸和食品加工等行业^[10],未经处理的染料废水直接排放至自然界中会对土壤和水体环境造成严重影响。刚果红是常见的一种联苯胺偶氮染料,在水体中不易降解,同时会被太阳光或生物酶代谢为致癌物^[11],严重威胁水体生物和人类的安全。目前,在多种染料废水处理方法中,膜分离法因生产安装成本高难以普及,离子交换法因需要定期更换吸附树脂局限较大,而吸附法因具有操作简单、成本低、对环境友好等优点,成为了最常用的方法之一^[12],而吸附剂是该法的关键。因此,试验研究了采用酸浸法提取赤泥中铝元素制备铝酸钠溶液,再采用水热法合成类绣球花状 γ -AlOOH

收稿日期:2024-07-31

基金项目:国家自然科学基金-联合基金-重点支持项目(U23A20557);广西科技计划项目重大专项(桂科 AA23023033-1);广西科技计划项目重大专项(桂科 AA22067077)。

第一作者简介:尚柯成(1999—),男,硕士研究生,主要研究方向为有色金属冶炼。

通信作者简介:李义兵(1973—),男,博士,教授级高级工程师,主要研究方向为有色金属冶炼。E-mail:lybgems@glut.edu.cn。

吸附剂,并用于吸附废水中的刚果红。采用XRD、SEM等方法分析该吸附剂的微观结构,通过建立等温吸附、颗粒内扩散模型分析 γ -AlOOH对刚果红的吸附机制。

1 试验部分

1.1 试验原料及试剂

赤泥:来源于中国铝业广西分公司,主要化学组成见表1。

表1 赤泥的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of red mud %

CaO	SiO ₂	NaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂
2.62	3.49	3.22	68.18	17.94	0.76	0.64	3.15

主要试剂:氢氧化钠(NaOH,分析纯)、盐酸(HCl,分析纯)、尿素(CH₄N₂O,分析纯)、刚果红(Congo red,分析纯)、无水乙醇(高纯99.99%),试验配制溶液用水均为高纯水。

1.2 γ -AlOOH 吸附剂的制备

1) 铝酸钠溶液的制备。称取适量块状赤泥放入干燥箱中,于60℃下干燥12h后放入破壁机粉碎,粉碎完全后过200目筛;称取40g赤泥粉末倒入烧杯中,加入480mL浓度为4mol/L的盐酸;将烧杯置于水浴锅中,设定温度为100℃,水浴加热2h,之后在转速4000r/min下离心10min;取上清液(铝酸钠溶液),加入4mol/L NaOH调节溶液pH至13,使沉淀完全析出。铝酸钠溶液中元素质量浓度见表2。对比表1可知,赤泥中的杂质离子已基本去除完全。

表2 铝酸钠溶液中元素质量浓度

Table 2 Mass concentration of elements in sodium aluminate solution mg/L

Ca	Si	Na	Fe	Al
0.7586	0.4293	24.03	0.034	5.12

2) γ -AlOOH的合成。取2.52g尿素及50mL所制备铝酸钠溶液放入烧杯中搅拌;待溶解完全后移入反应釜,于150℃下水热反应12h;待温度降至室温后,用去离子水和无水乙醇洗涤数次,洗涤干净后放入60℃干燥箱内干燥,得类绣球花状 γ -AlOOH吸附剂。

1.3 γ -AlOOH 吸附剂的表征

利用X'PertPRO型X射线衍射仪(XRD)分析吸附剂材料的物相及晶型特征,X射线为CuKa,测试衍射角范围为5°~80°;通过S-4800型扫描电子显微镜观察材料的表面微观结构;通过NoVA 1200e型比表面积与孔隙度分析仪分析并绘制吸附剂材料的氮气吸附—脱附等温曲线以分析其比表面积和孔结构;用Nani-ZS型Zeta电位分析仪(Zeta)测定材料的表面电位值;用Q500型热重分析仪(TG)检测材料的热稳定性。

1.4 γ -AlOOH 吸附剂对刚果红的吸附

首先配制不同质量浓度的刚果红溶液200mL,用浓度均为1mol/L的盐酸和氢氧化钠调节溶液pH,然后分别加入50mg的 γ -AlOOH粉末,在室温下进行吸附试验。设置搅拌速度500r/min,在不同的时间点取样,使用离心机在4000r/min下离心分离后取上清液,用UV-9000S型紫外分光光度计(Shimadzu)在最大吸收波长497nm下测定其吸光度^[13],计算刚果红吸附量 q_e 及去除率 η 。计算公式如下:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m}; \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\%。 \quad (2)$$

式中: ρ_0 —溶液中刚果红初始质量浓度,mg/L;
 ρ_e —吸附平衡时溶液中刚果红质量浓度,mg/L;
 V —溶液体积,L; m —吸附剂质量,g。

2 试验结果与讨论

2.1 γ -AlOOH 吸附剂的表征

2.1.1 形貌分析

图1为 γ -AlOOH吸附剂的微观形貌及元素分布。由图1(a)、(b)看出: γ -AlOOH吸附剂的主要形貌的主要特征为类绣球花状结构,其直径主要分布在2~3 μ m之间。形成机制为:在高压条件下,合成 γ -AlOOH材料的过程加入的尿素会产生大量的二氧化碳,易诱导纤维状 γ -AlOOH水解后自组装产生球状 γ -AlOOH;且尿素易于水解产生较多的氢氧根离子,当溶液中的Al³⁺和OH⁻过饱和时,形成花瓣状纳米片^[14]。图中类绣球花状结构的微观形貌亦可说明此形成机制。由图1(c)、(d)看出,Al、O元素均匀地分布在材料表面。

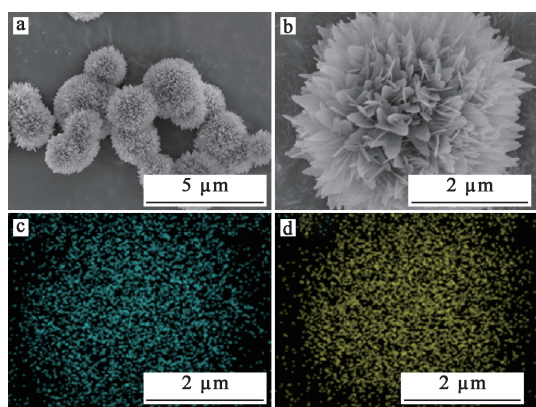


图 1 γ -AlOOH 吸附剂的微观形貌 (a,b) 及元素分布 (c,d)
Fig. 1 Micromorphology (a,b) and elements distribution (c,d) of γ -AlOOH adsorbent

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 γ -AlOOH 的 XRD 图谱。可以看出: 在 14.37° 、 28.05° 、 38.2° 、 49.02° 、 55.08° 、 60.4° 、 64.82° 、 67.37° 和 71.89° 等处的衍射峰分别对应于勃姆石 (JCPDS21-1307) 的 (020)、(120)、(031)、(200)、(151)、(080)、(002)、(171) 和 (251) 晶面^[15], 且图谱中并未出现其他杂质衍射峰, 说明 γ -AlOOH 材料制备成功。

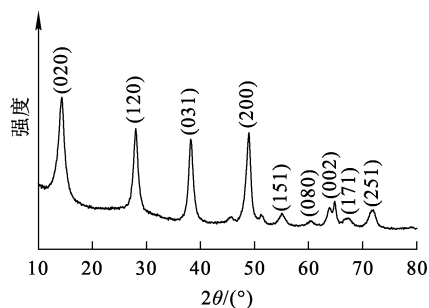


图 2 γ -AlOOH 吸附剂的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of γ -AlOOH adsorbent

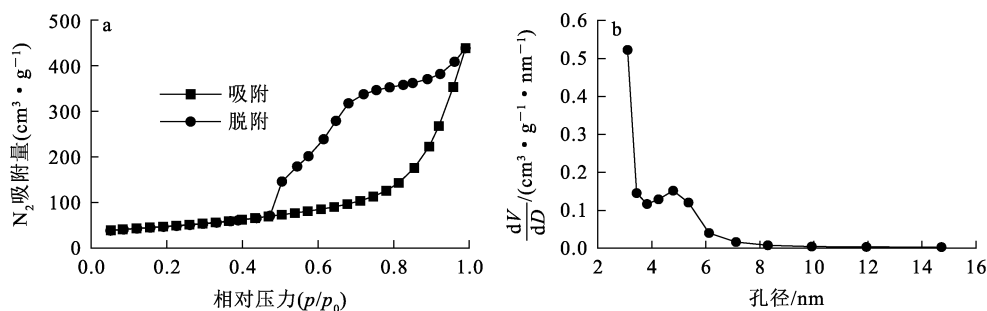


图 4 γ -AlOOH 吸附剂的氮气吸附—脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)
Fig. 4 Nitrogen adsorption—desorption isotherm (a) and pore size distribution curve (b) of γ -AlOOH adsorbent

2.1.3 FT-IR 分析

图 3 为 γ -AlOOH 的 FT-IR 光谱。可以看出: 在 483 cm^{-1} 及 628 cm^{-1} 附近的吸收峰由 (OH)—Al—O 的弯曲振动引起, 749 cm^{-1} 的吸收峰是由 Al—O—Al 的拉伸振动引起^[16], 而 $1\ 067\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由 Al—OH 的对称弯曲振动所致, $1\ 636\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归因于 H_2O 分子的 H—O—H 弯曲振动^[17], 而 $3\ 100\sim 3\ 315\text{ cm}^{-1}$ 的峰为 H_2O 分子—OH 的拉伸振动导致。以上分析表明, 通过该工艺可成功合成 γ -AlOOH, 这与之前 XRD 的分析结论基本一致。

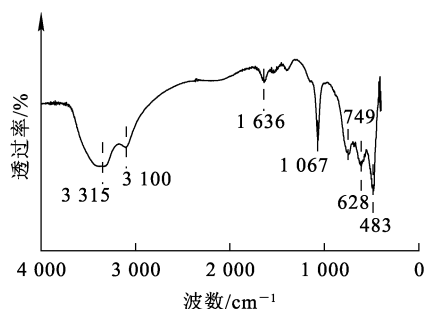


图 3 γ -AlOOH 吸附剂的 FT-IR 光谱
Fig. 3 FT-IR spectrum of γ -AlOOH adsorbent

2.1.4 比表面积与孔径

图 4(a) 与 (b) 分别为类绣球花状 γ -AlOOH 的 N_2 吸附—脱附等温线和孔径分布曲线。由图 4 (a) 看出: γ -AlOOH 的吸附—脱附等温线为 IV 型, 具有明显的 H3 型吸附—脱附回滞环^[18], 此回滞环常见于介孔材料, 说明所合成的 γ -AlOOH 为介孔材料, 而介孔材料往往具有较大的孔结构, 在实际应用中有利于促进吸附。由图 4(b) 看出: 材料的孔径主要分布在 $2\sim 15\text{ nm}$, 亦可证明此吸附剂为介孔材料。

根据 BET 和 BJH 计算模型得出的吸附剂比表面积、孔隙体积及孔径见表 3。可以看出： γ -AlOOH 的比表面积、孔隙体积和孔径分别为 $543.07 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 4.24 nm 。相比其他合成方法制备的勃姆石， γ -AlOOH 吸附剂材料的比表面积及孔隙率均较高，对于吸附剂而言，较大的表面积可以增大材料表面活化能，提升材料表面活性，使得吸附剂与吸附质分子更易结合。同时，高孔隙率有利于刚果红分子在 γ -AlOOH 表面孔道之间的传质效应^[19]。综上所述，合成的类绣球状 γ -AlOOH 吸附剂对于刚果红具有极其优异的吸附量和吸附速率。

表 3 γ -AlOOH 吸附剂的比表面积、孔隙体积及孔径
Table 3 Specific surface area, pore volume and pore size of γ -AlOOH adsorbent

比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔隙体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/ nm
543.07	0.58	4.24

2.1.5 Zeta 电位

图 5 为 γ -AlOOH 的 Zeta 电位。可以看出： γ -AlOOH 的电位在 $+20.8 \text{ mV}$ 左右，所携带电荷为正，表明该材料在水溶液中具有良好的分散性^[20]；而刚果红表面具有丰富的阴离子— SO_3 基团，易和表面带正电的 γ -AlOOH 发生静电作用，从侧面反应出类绣球状 γ -AlOOH 对刚果红具有良好的吸附效果。

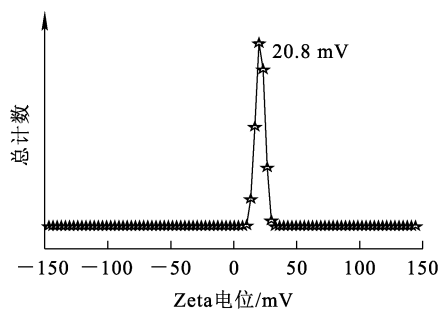


图 5 γ -AlOOH 吸附剂的 Zeta 电位
Fig. 5 Zeta potential of γ -AlOOH adsorbent

2.1.6 热重分析

图 6 为 γ -AlOOH 的热重分析结果，测试温度范围为 $25 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ，升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。可以看出：温度从室温升至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，质量损失约为 5% ，是物理吸附水的蒸发所致； $100 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 范

围内，质量损失较大，主要是勃姆石分解生成 γ - Al_2O_3 所致；温度高于 $534 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，质量损失很小，归因于残留羟基的消除及 γ - Al_2O_3 的晶型转变。综上，总质量损失为 23.68% ，表明所制备的 γ -AlOOH 具有良好的热稳定性^[21]。

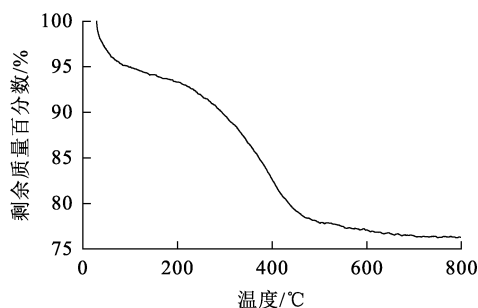


图 6 γ -AlOOH 吸附剂的热重分析结果
Fig. 6 Thermogravimetric analysis result of γ -AlOOH adsorbent

2.2 γ -AlOOH 吸附刚果红

2.2.1 溶液初始 pH 对刚果红吸附量和去除率的影响

按照 1.4 的试验方法，取初始质量浓度为 300 mg/L 的刚果红溶液 200 mL ，用 1 mol/L HCl 和 NaOH 溶液调节溶液 pH，加入 50 mg γ -AlOOH 样品，在室温下用磁力搅拌器搅拌 4 h ，考察溶液初始 pH 对刚果红吸附量和去除率的影响，试验结果如图 7 所示。

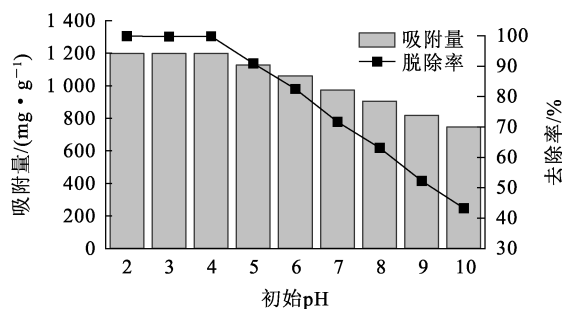


图 7 溶液初始 pH 对刚果红吸附量和去除率的影响
Fig. 7 Effect of solution initial pH on adsorption capacity and removal rate of Congo red

由图 7 看出：当溶液初始 pH 从 2 升至 4， γ -AlOOH 对刚果红的吸附量基本稳定在 1200 mg/g 不变；而 pH 超过 4 时，平衡吸附量开

始下降, pH=10 时降至 746.26 mg/g; 去除率也随 pH 升高而降低, pH=4 时为 99.8%, pH=10 时降至 43.2%。造成此现象的主要原因是 pH 升高使 γ -AlOOH 表面去质子化, 并带有大量负电荷, 抑制了 γ -AlOOH 对刚果红的吸附^[22]。

2.2.2 刚果红初始质量浓度对吸附量及去除率的影响

按照 1.4 的试验方法, 配制 200 mL 不同质量浓度的刚果红溶液, 加入 50 mg γ -AlOOH 粉末样品, 在室温下用磁力搅拌器搅拌 4 h, 考察刚果红初始质量浓度对吸附量及去除率的影响, 试验结果如图 8 所示。

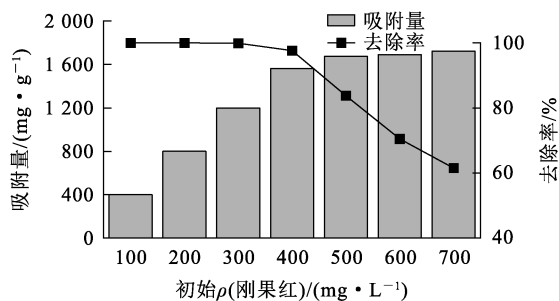


图 8 刚果红初始质量浓度对吸附量和去除率的影响
Fig. 8 Effect of initial mass concentration of Congo red on adsorption capacity and removal rate of Congo red

由图 8 看出: 随刚果红初始质量浓度增大, 吸附量快速升高, 去除率较稳定, 最高为 97%; 刚果红质量浓度增至 500 mg/L 时, 吸附量升高幅度开始变缓并逐渐趋于平衡, 去除率也明显下降; 刚果红质量浓度增至 700 mg/L 时, 刚果红吸附量为 1 748.15 mg/g, 说明此时刚果红吸附量已达到饱和, 去除率降至 60% 左右。

2.2.3 吸附动力学

为深入探究所制备 γ -AlOOH 对刚果红的吸附机制, 将试验所得动态吸附数据分别通过准一阶、准二阶动力学模型和颗粒内扩散模型进行线性拟合, 结果见图 9~10, 表 4~5。准一阶、准二阶动力学、颗粒内扩散模型计算公式如下:

准一阶动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \quad (3)$$

准二阶动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}; \quad (4)$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_{di} t^{0.5} + C. \quad (5)$$

式中: q_e —平衡吸附量, mg/g; q_t —吸附 t 时刻的吸附量, mg/g; k_1 —准一阶动力学反应速率常数, min^{-1} ; k_2 —准二阶动力学反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_{di} —内扩散模型速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})$; t —吸附时间, min; C —截距, $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

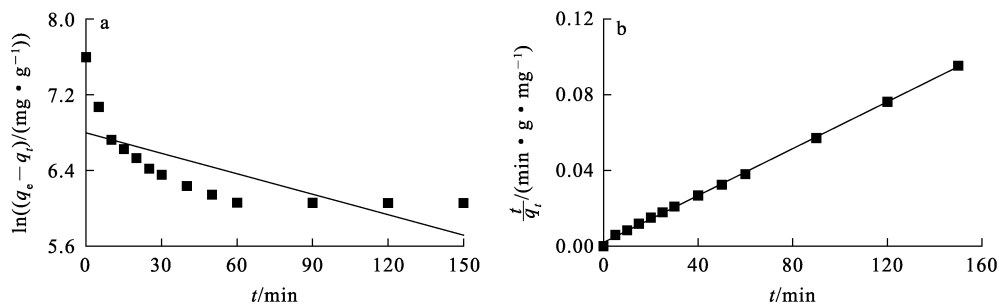


图 9 γ -AlOOH 吸附刚果红的准一阶(a)、准二阶(b)动力学拟合曲线

Fig. 9 Quasi-first-order (a) and quasi-second-order (b) kinetic fitting curves of adsorption of Congo red by γ -AlOOH

表 4 γ -AlOOH 吸附刚果红的动力学拟合参数
Table 4 Kinetic fitting parameters of adsorption of Congo red by γ -AlOOH

$q_{e, \text{试验}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	准一阶动力学模型			准二阶动力学模型		
	$q_{e, \text{理论}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / min^{-1}	R^2	$q_{e, \text{理论}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
1 561.74	895.67	-0.007 2	0.520 2	1 617.59	0.000 2	0.999 4

由图 9、表 4 看出:准一阶动力学模型的拟合相关系数为 0.520 2,理论吸附量为 895.67 mg/g;准二阶动力学模型的拟合相关系数为 0.999 4,理论吸附量为 1 617.59 mg/g。相比较而言,准二阶动力学模型的吸附量理论值与试验值 1 561.74 mg/g更为接近,且其拟合相关系数也远高于准一阶动力学模型,说明该模型更适合描述 γ -AlOOH 对刚果红的吸附过程,属于化学吸附。

图 10 为 γ -AlOOH 吸附刚果红的颗粒内扩散模型拟合曲线,表 5 为相关拟合参数。

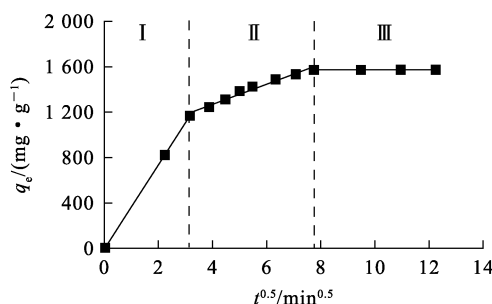


图 10 γ -AlOOH 吸附刚果红的内扩散模型拟合曲线
Fig. 10 Internal diffusion model fitting curves of adsorption of Congo red by γ -AlOOH

表 5 γ -AlOOH 吸附刚果红的内扩散模型拟合参数

Table 5 Internal diffusion model fitting parameters of adsorption of Congo red by γ -AlOOH

第 I 阶段			第 II 阶段			第 III 阶段		
$k_1/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$)	$C_1/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$k_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$)	$C_2/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$k_3/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$)	$C_3/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
370.958 5	-6.179 4	0.999 9	88.658 0	913.531 8	0.975 6	0.367 4	1 568.837 9	0.996 3

根据颗粒内扩散模型可知,如粒子内扩散控制了 γ -AlOOH 对刚果红分子的吸附速率,则 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈现线性关系,且该扩散曲线通过原点。由图 10 看出: γ -AlOOH 对刚果红的吸附过程呈现 3 个阶段而非线性关系,且均不经过原点,第 I 阶段为快速吸收阶段,主要由于初始溶液中刚果红浓度较高,有利于 γ -AlOOH 对刚果红的吸附;第 II 阶段为缓慢吸收阶段,这是因为经过一段时间吸附后,刚果红浓度下降,粒子扩散速率降低,导致吸附速率变缓;第 III 阶段为吸附饱和阶段,该阶段 γ -AlOOH 吸附量达到饱和,吸附达到平衡。由表 5 看出:3 个阶段的扩散速率 $k_1 > k_2 > k_3$,说明 γ -AlOOH 吸附刚果红过程主要为表层扩散为主^[23];同时 $0 < C_1 < C_2 < C_3$,表明颗粒内扩散不是吸附过程中的唯一限速机制,吸附过程中的其他条件均有可能改变吸附速率。

2.2.4 吸附等温线

为进一步探究 γ -AlOOH 对刚果红的吸附机制,采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对试验数据进行拟合,图 11 为 γ -AlOOH 吸附刚果红的

等温吸附拟合曲线,表 6 为相关拟合参数。Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型计算表达式如下:

Langmuir 等温吸附模型:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{\rho_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m}; \quad (6)$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e. \quad (7)$$

式中: q_e —平衡吸附量,mg/g; q_m —最大吸附量,mg/g; k_L —Langmuir 等温吸附模型吸附常数,L/mg; ρ_e —吸附平衡时溶液中刚果红质量浓度,mg/L; k_F —Freundlich 等温吸附模型吸附常数, $\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$; n —吸附强度。

由表 6 看出:Langmuir 等温吸附模型的拟合相关系数 R^2 为 0.999 9,最大吸附量为 1 706.22 mg/g;Freundlich 等温吸附模型的拟合相关系数 R^2 为 0.761 7,最大吸附量为 904.50 mg/g。说明 Langmuir 等温线模型的吸附数据拟合程度更高, γ -AlOOH 与刚果红之间主要为单分子层吸附。

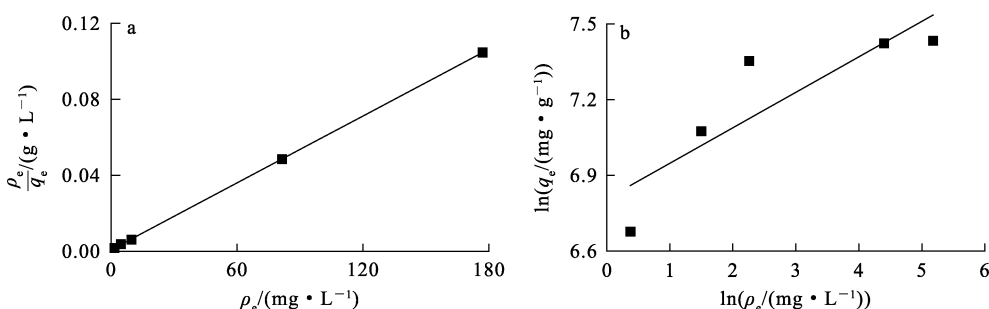


图 11 γ -AlOOH 吸附刚果红的 Langmuir(a)、Freundlich(b)等温吸附拟合曲线

Fig. 11 Langmuir(a) and Freundlich(b) isothermal adsorption fitting curves of adsorption of Congo red by γ -AlOOH

表 6 γ -AlOOH 吸附刚果红的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附拟合参数

Table 6 Langmuir and Freundlich isothermal adsorption fitting parameters of adsorption of Congo red by γ -AlOOH

Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$k_L/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	$k_F/(mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1})$	n	R^2
1 706.22	0.657 0	0.999 9	904.50	7.116 9	0.761 7

2.2.5 吸附热力学

为了探究 γ -AlOOH 对刚果红吸附过程中的能量变化、吸附特性和吸附自发进行的可行性,对 γ -AlOOH 在不同温度下的吸附试验数据进行热力学分析。热力学参数与分配系数 k_d 中间的关系如下:

$$k_d = \frac{q_e}{\rho_e}; \tag{8}$$

$$\Delta G = -RT \ln k_d; \tag{9}$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}; \tag{10}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{11}$$

式中: T —热力学温度, K; R —理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

所制备 γ -AlOOH 吸附刚果红的热力学参数见表 7。可以看出:在不同温度下, ΔG 均小于 0, 说明吸附过程在所选择温度条件下均可自发进行;且 ΔG 随温度升高而逐渐降低, 表明升高温度有利于刚果红分子在 γ -AlOOH 表面扩散; ΔH 大于 0, 推断 γ -AlOOH 对于刚果红分子的捕获行为属于吸热反应; ΔS 大于 0, 表明吸附后固液界面混乱度增加。综上分析可知, 类绣球花状 γ -AlOOH 对刚果红的吸附行为是自发、吸热且熵增的。

表 7 γ -AlOOH 吸附刚果红的热力学参数

Table 7 Thermodynamic parameters of adsorption of Congo red by γ -AlOOH

T/K	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
298	-5.592		
308	-5.782	100.8	19.1
318	-5.973		

3 结论

采用水热法,用赤泥酸浸除杂制备的铝酸钠溶液成功合成了一种可吸附刚果红的类绣球花状 γ -AlOOH 吸附剂。该吸附剂具有较高的比表面积、较大的孔径及空隙体积,材料表面带有正电荷。适宜条件下, γ -AlOOH 对刚果红的饱和吸附量达 $1\,748.15 \text{ mg/g}$ 。吸附过程符合准二阶动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型,主要为化学吸附和单分子层扩散。吸附热力学表明,类绣球花状 γ -AlOOH 吸附剂对于刚果红分子的吸附行为是自发、吸热且混乱度增大的。

采用的刚果红溶液为实验室配制而非实际废水,对废水中其他离子对类绣球花状 γ -AlOOH 吸附剂吸附刚果红的影响还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] WANG J H, CAO H Y, QI X J, et al. Preparation of nano red mud gels using red mud for the encapsulation and stabilization of arsenic in arsenic-bearing gypsum sludge [J]. 2024, 341. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2024. 126680.
- [2] 郭沛宇, 张喜刚. 1000 万吨的突破 [N]. 中国有色金属报, 2024-01-06(001).
- [3] WANG K, DOU Z H, LIU Y, et al. Summary of research progress on separation and extraction of valuable metals from bayer red mud [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(60): 89834-89852.
- [4] 安东东. 赤泥基多孔粒状复合材料的制备及其对刚果红吸附性能的研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2023.
- [5] FANG W, ZHOU Y, CHENG M Q, et al. A review on modified red mud-based materials in removing organic dyes from wastewater: application, mechanisms and perspectives [J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 407. DOI: 10. 1016/j. molliq. 2024. 125171.
- [6] LU J, SHEN Y Y, WANG Y L, et al. In-situ wet carbonation activation of red mud waste for sustainable grout materials [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 136: 453-464.
- [7] MOHAMMADI M, KHODAMORADY M, TAHMASBI B, et al. Boehmite nanoparticles as versatile support for organic-inorganic hybrid materials: synthesis, functionalization, and applications in eco-friendly catalysis [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 97(11). DOI: 10. 1016/j. jiec. 2021. 02. 001.
- [8] HAN X W, WANG S J, PAN H Y, et al. γ -AlOOH decorated 3D-reduce graphene oxide: an effective adsorbent for removal of methylene blue and ciprofloxacin [J]. Colloids and Surfaces: A, 2024, 685. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2024. 133244.
- [9] 廖丽佳. 两段焙烧矿相调控回收高铁赤泥中铁铝研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2023.
- [10] 邹婷, 吕凤程, 李中林, 等. 四乙烯五胺改性 γ -AlOOH 对刚果红的吸附性能研究 [J]. 湿法冶金, 2023, 42(6): 621-627.
ZOU Ting, LYU Fengcheng, LI Zhonglin, et al. Adsorption properties of tetraethylenepentamine modified γ -AlOOH for Congo red [J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(6): 621-627.
- [11] 李中林, 王丁, 吕凤程, 等. δ -HPMA 颗粒的合成及其吸附刚果红试验研究 [J]. 湿法冶金, 2023, 42(4): 415-421.
LI Zhonglin, WANG Ding, LYU Fengcheng, et al. Synthesis of δ -HPMA particles and its adsorption of Congo red [J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(4): 415-421.
- [12] KWON S, KWON H J, CHOI J I, et al. Toward enhanced CO₂ adsorption on bimodal calcium-based materials with porous truncated architectures [J]. Applied Surface Science, 2020, 505. DOI: 10. 1016/j. apsusc. 2019. 144512.
- [13] GUY N, OZACAR M. The influence of noble metals on photocatalytic activity of ZnO for Congo red degradation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(44): 20100-20112.
- [14] VO T K, PARK H K, NAM C W, et al. Facile synthesis and characterization of γ -AlOOH/PVA composite granules for Cr(VI) adsorption [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 60: 485-492.
- [15] CAO P C, WANG R C, DOU K, et al. High-efficiency adsorption removal of CR and MG dyes using AlOOH fibers embedded with porous CoFe₂O₄ nanoparticles [J]. Environmental Research, 2023. DOI: 10. 1016/j. envres. 2022. 114730.
- [16] GUO X S, LIU L, GUO H F, et al. An integrated strategy for ultra-efficient recovery and sustainable reuse of Congo red from wastewater [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023. DOI: 10. 1016/j. molliq. 2023. 122341.
- [17] CORREA F G, CORRAL N G, et al. Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite (γ -AlOOH) and goethite (α -FeOOH) [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 1027-1034.
- [18] FANG B, BAO Z, LU L, et al. Preparation of a hierarchical flower-like γ -Al₂O₃@C composite exhibiting enhanced adsorption performance for Congo red by high temperature transformation of γ -AlOOH @C precursors [J]. RSC Advances, 2016, 6(1): 61-64.
- [19] ZHOU J P, CAI W Q, YANG Z C, et al. N, N-dimethylformamide assisted facile hydrothermal synthesis of boehmite microspheres for highly effective removal of Congo red from water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 583: 128-138.
- [20] LI D C, SCHUBERT B, WAGNER N J. Characterization of cationic polyelectrolytes adsorption to an anionic emulsion via zeta-potential and microcalorimetry [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2014, 17(4): 655-667.
- [21] LI Z L, LYU F C, ZOU T, et al. Synthesis and characterization of the sea urchin-like γ -AlOOH/Fe₃O₄@SiO₂ nanosorbent with ultra-high performance of Congo red removal [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 128. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2023. 125099.
- [22] YU J X, ZHU J, FENG L Y, et al. Simultaneous removal of cationic and anionic dyes by the mixed sorbent of magnetic and non-magnetic modified sugarcane bagasse [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 451: 153-160.
- [23] LIN J L, SUN P P, ZHAI P Y, et al. Novel application of red mud: facile hydrothermal-thermal conversion synthesis of hierarchical porous AlOOH and Al₂O₃ microspheres as adsorbents for dye removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321: 622-634.

Preparation of γ -AlOOH Adsorbent from Aluminum Extracted from Red Mud and Its Adsorption Properties for Congo Red

SHANG Kecheng^{1,2}, LI Zhonglin^{1,2}, ZOU Ting^{1,2}, LI Wenquan^{1,2}, ZHANG Weiguang^{1,2}, LI Yibing^{1,2}

(1. *Department of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;*

2. *Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China*)

Abstract: A hydrangea-like γ -AlOOH adsorbent with a layered structure was prepared by hydrothermal method using sodium aluminate solution obtained from acid leaching of red mud as raw material and used for the adsorption of Congo red. The effects of initial pH and initial mass concentration of Congo red on the adsorption were investigated, and the adsorption mechanism of γ -AlOOH on Congo red was discussed. The results show that the saturated adsorption amount of Congo red can reach 1 748. 15 mg/g under suitable conditions. The adsorption process is more appropriately described by the quasi-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model, and the adsorption behaviours are mainly dominated by monolayer adsorption. The adsorption process is spontaneous, heat-absorbing and chaotic with an increasing degree of confusion. The process can provide an effective solution to solve the problem of Congo red pollution and red mud accumulation in the water body, which is in line with the green development concept of treating waste with waste and turning waste into treasure, and has certain value of popularisation and application.

Key words: red mud; aluminum; γ -AlOOH; adsorbent; preparation; Congo red; adsorption