

直接老化-铵盐取代联合法合成介孔 γ -AlOOH 及其对刚果红的吸附性能

李文权^{1,2,3}, 李中林^{1,2}, 尚柯成^{1,2}, 邹婷^{1,2}, 何贵香³, 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;
3. 桂林理工大学(南宁分校) 冶金与资源工程系, 广西 南宁 530000

摘要:以工业氢氧化铝为原料,研究了采用直接老化-铵盐取代联合法并在脱钠剂的作用下合成介孔 γ -AlOOH 吸附剂,并用于吸附废水中的刚果红,通过 XRD、FT-IR、SEM、TEM、BET-BJH 等手段对介孔 γ -AlOOH 的物相、微观形貌进行表征。结果表明:在温度 25 °C、吸附剂用量 100 mg、刚果红质量浓度 300 mg/L、吸附时间 180 min、pH=4 条件下,刚果红平衡吸附量为 586.78 mg/g,脱除率为 97.80%;整个吸附过程更适合用准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型描述,在室温下介孔 γ -AlOOH 对刚果红的饱和吸附量为 1 965.265 mg/g,吸附过程是自发、吸热和混乱的,主要吸附机制是吸附质与吸附剂之间形成氢键。

关键词:老化-铵盐取代联合法;制备;吸附剂; γ -AlOOH;刚果红;吸附

中图分类号:TQ424;X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)04-0503-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.04.010

随着纺织业的快速发展,对染料的需求急剧增加。有机物染料具有毒性大、色度高、难降解等特点,此类染料废水若未经处理而大量排放会造成水体污染,严重威胁人体健康^[1]。刚果红是应用广泛的有机物染料之一,具有极强的水溶性,极易在水中残留,即使浓度很低也会对生活生物和食物链造成影响^[2];此外,其还会在厌氧条件下降解为可致癌的联苯胺,对人体健康造成危害^[3]。因此,从废水中去除有机物染料十分必要。目前,从废水中去除有机物染料的方法已有很多,包括浊点萃取法^[4]、离子交换法^[5]、膜滤法^[6-7]、吸附法^[8-12]、光催化降解法^[13-14]等。其中,吸附法因具有操作简便、处理成本低、效率高、效果优异等诸多优势,逐渐成为了主流办法之一。

勃姆石(γ -AlOOH)比表面积大,斜方结构稳

定,表面活化能高,具有优异的吸附性能,且无毒,广泛应用于吸附领域。为了控制勃姆石微观形貌、比表面积、孔结构参数、颗粒大小和结晶性质等特征,研究人员对其制备方法进行了大量研究和改进,目前已经成功采用水热法^[15]、溶胶-凝胶法^[16]等不同方法合成了不同形貌的勃姆石。采用这些方法所制备的勃姆石具有优异的吸附性能,但还存在产率低、设备要求高等问题,导致工业上大规模应用受限。

试验以工业 $Al(OH)_3$ 为原料,采用直接老化-铵盐取代联合法制备一种介孔 γ -AlOOH 吸附材料,并用于吸附染料废水中的刚果红。通过 XRD、SEM、TEM 等手段对该吸附材料的物相、微观形貌进行了表征,并探究了其对于刚果红的吸附性能、吸附动力学和热力学。

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,桂科 AA22067077)。

第一作者简介:李文权(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。

何贵香(1973—),女,博士,教授,主要研究方向为湿法冶金及环境保护。E-mail:hgx@glut.edu.cn。

1 试验部分

1.1 试验原料及试剂

铝源来自中国某铝业公司生产的工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 主要化学组成见表 1。

表 1 工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of industrial $\text{Al}(\text{OH})_3$				
				%
SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	ZnO	$\text{Al}(\text{OH})_3$
0.67	1.59	0.36	0.66	96.72

主要试剂: 刚果红(化学纯)、碳酸铵(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、盐酸(36~38%)、无水乙醇(99.99%)等, 均购自广西西陇科学股份有限公司。

1.2 材料的制备

制备原理: 采用溶解—再结晶法制备吸附材料, 即先用强碱重溶工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 制得偏铝酸钠($\text{NaAl}(\text{OH})_4$)溶液, 之后再通过调节溶液 pH 使 Al^{3+} 重新结晶为 $\gamma\text{-AlOOH}$ 沉淀。将沉淀老化一定时间, 待晶体结构稳定后, 再将其放入脱钠剂(碳酸铵水溶液)中, 使 NH_4^+ 取代杂质 Na^+ 而被 $\gamma\text{-AlOOH}$ 吸附; 之后取出, 干燥, 在此过程中, NH_4^+ 会以氨气形式逸出, 从而使 $\gamma\text{-AlOOH}$ 表面积和孔隙率增大, 提高其吸附性能^[17]。

介孔 $\gamma\text{-AlOOH}$ 的制备: 制备过程如图 1 所示。首先量取 400 mL 预先配制好的 13.7 mol/L NaOH 溶液放入烧杯中, 再加入 281.4 g 工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 在 95 °C 水热条件下搅拌 2 h, 得到 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 溶液; 之后继续在 30 °C 水浴条件下将盐酸缓慢加入 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 溶液中, 调节 pH 至 10.0; 在 60 °C 下, 采用 9 mm 搅拌子以 900 r/min 的速度进行搅拌, 老化 2 h; 将得到的胶体物质离心, 并用超纯水洗涤至中性; 最后将胶体物质分散在 200 mL 的 60 g/L 碳酸铵水溶液中进行铵盐取代, 以 300 r/min 的速度搅拌 30 min 后, 放入 120 °C 的鼓风电热恒温干燥箱中干燥 12 h, 获得介孔 $\gamma\text{-AlOOH}$ 粉末。

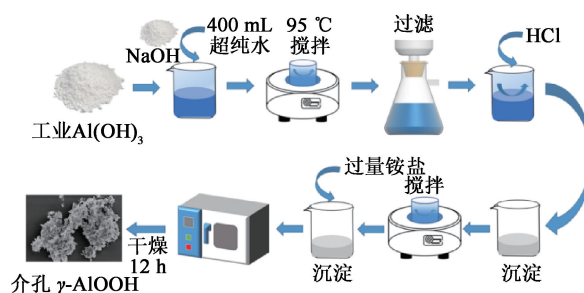


图 1 介孔 $\gamma\text{-AlOOH}$ 的制备流程

Fig. 1 Preparation process of mesoporous $\gamma\text{-AlOOH}$

1.3 材料的测定和表征

采用 X 射线荧光光谱分析仪(XRF-1800 型)测定工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的元素含量(Al、Si、Fe、Na、Zn); 采用紫外—可见分光光度计(UV-9000S 型)对吸附后溶液中残留的刚果红的浓度进行测定; 采用 5.0 kV 扫描电子显微镜(S-4800 型)和场发射扫描透射电子显微镜(talos F200X 型)观察材料的微观形貌; 采用 X 射线衍射仪(X'Pert PRO 型, 以 $\text{Cu K}\alpha$ 作为射线源, $\lambda=0.15418$ nm, 管电压为 40 kV, 管电流为 80 mA, 扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$)分析材料的物相; 采用比表面积与孔隙度分析仪(NoVA 1200e 型)分析材料的比表面积和孔结构参数; 采用 FT-IR 光谱分析仪(Nexus 470 FT-IR 型)分析其结构和化学键。

1.4 介孔 $\gamma\text{-AlOOH}$ 对刚果红的吸附

根据染料废水成份, 配制质量浓度为 300 mg/L 的刚果红溶液, 取 200 mL, 以恒定速度进行搅拌, 缓慢滴加稀 HCl 调节溶液 pH 至 4; 再加入 100 mg 介孔 $\gamma\text{-AlOOH}$ 粉末, 间隔一定时间用移液器取样, 离心, 取上清液测定刚果红浓度。按照式(1)、(2)分别计算介孔 $\gamma\text{-AlOOH}$ 对刚果红的吸附量 q_t 和脱除率 η 。

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m}; \quad (1)$$

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

式中: q_t —刚果红吸附量, mg/L; η —刚果红脱除率, %; V —溶液体积, L; m —吸附剂质量, mg; ρ_0 —溶液中刚果红初始质量浓度, mg/L; ρ_t —吸附 t 时间后溶液中刚果红质量浓度, mg/L。

2 试验结果与讨论

2.1 介孔 γ -AlOOH 的表征

2.1.1 XRD 表征

图 2 为样品和勃姆石标准卡片(JCPDS21-1307)的 XRD 图谱。可以看出:介孔 γ -AlOOH 样品的特征峰与勃姆石标准卡片 JCPDS21-1307 一致,无其他杂质峰,这表明此样品为 γ -AlOOH。为进一步讨论产物结晶度,用 Scherrer 公式计算样品单晶尺寸 D :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

式中: k —Scherrer 常数; β —衍射峰的半峰宽(FWHM),rad; θ —衍射角, $^{\circ}$; λ —X 射线波长,nm。

FWHM 可用于测定结晶度和确定样品的定向方向,FWHM 值越低,结晶度越高。从图 2 可知,样品最尖锐的峰为(020)晶面,该峰的 $\beta = 3.05$ rad,经计算得出 $D_{020} = 2.596$ nm。

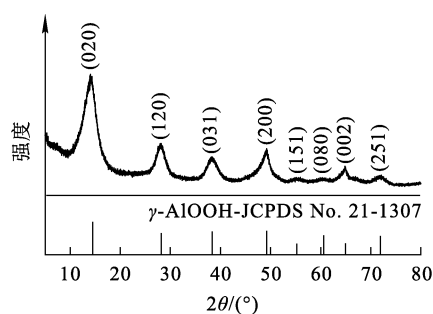


图 2 介孔 γ -AlOOH 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of mesoporous γ -AlOOH

2.1.2 红外表征

图 3 为介孔 γ -AlOOH 的红外光谱。可以看出:3 315、3 100 cm^{-1} 附近出现了—OH 的伸缩振动峰;1 644 cm^{-1} 附近出现了一—OH 的弯曲振动峰^[18];1 070 cm^{-1} 附近出现了 Al—O—H 的弯曲振动峰;738、628 和 483 cm^{-1} 处检测到的吸收峰是由 AlOOH 中 Al—O 振动引起^[19],这表明样品的红外光谱所检测到的峰均与介孔 γ -AlOOH 的峰一致,说明试验成功合成了介孔 γ -AlOOH。

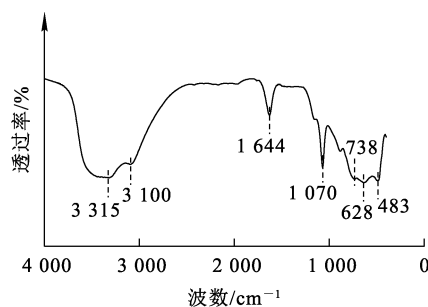


图 3 介孔 γ -AlOOH 的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectrum of mesoporous γ -AlOOH

2.1.3 SEM、TEM 表征

介孔 γ -AlOOH 的 SEM 和 TEM 分析结果如图 4 所示。可以看出:介孔 γ -AlOOH 微观形貌整体呈絮状,粒径为 200~400 nm。这是由于老化过程产生的 γ -AlOOH 晶粒尺寸较小,随老化时间延长,晶体之间的作用力增强,晶体粘连团聚,形成块状团聚物;此时由于晶体粘连,少部分 Na^+ 被吸附在介孔 γ -AlOOH 表面,当进行铵盐取代后,残留在介孔 γ -AlOOH 表面上的 Na^+ 会被 NH_4^+ 取代,最后以 NH_3 形式释放,并在块状团聚物表面形成絮状结构^[17]。

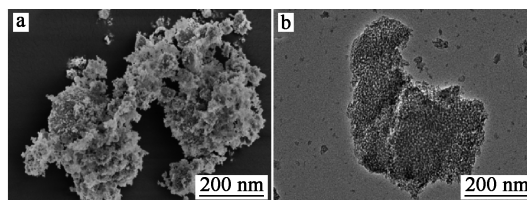


图 4 介孔 γ -AlOOH 的 SEM(a) 和 TEM(b) 照片

Fig. 4 SEM (a) and TEM (b) images of mesoporous γ -AlOOH

2.1.4 比表面积与孔径测定

介孔材料的比表面积、孔径和表面孔隙率在一定程度上决定了其吸附性能。 γ -AlOOH 对氮气的吸附—脱附循环曲线和孔径分布如图 5、表 2 所示。可以看出: γ -AlOOH 对氮气的吸附—脱附等温线呈 IV 型,且伴有 H2 型回滞环,表明 γ -AlOOH 为介孔材料^[20];其比表面积、孔隙体积、孔径大小分别为 131.26 m^2/g 、0.23 m^3/g 、5.87 nm,比表面积较高,介孔结构较大。对于介孔材料而言,高比表面积和大的介孔结构不仅可以提供大量的活性位点,还可以有效促进吸附质内扩散^[21]。

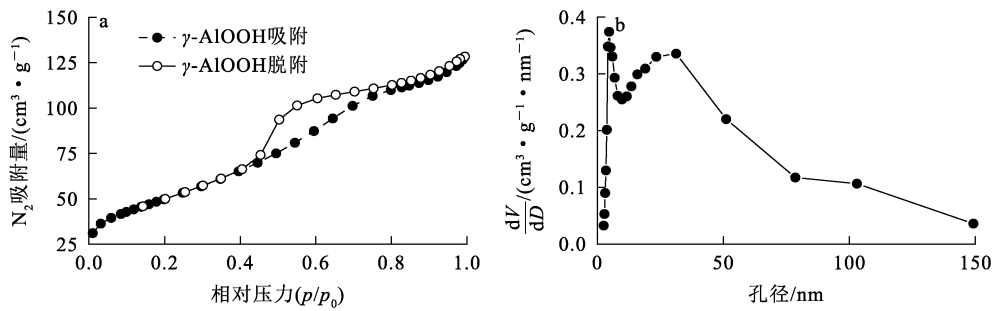


图 5 介孔 γ -AlOOH 对氮气的吸附—脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution curve (b) of mesoporous γ -AlOOH

表 2 介孔 γ -AlOOH 的比表面积和孔结构参数

Table 2 Specific surface area and pore structure parameters of mesoporous γ -AlOOH

比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔隙体积/($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
131.26	0.23	5.87

2.2 介孔 γ -AlOOH 吸附刚果红

2.2.1 吸附动力学

在温度 25 °C 条件下,用介孔 γ -AlOOH 吸附 pH=4.0、初始质量浓度为 300 mg/L 的刚果红溶液,吸附时间对其吸附性能的影响如图 6 所示。

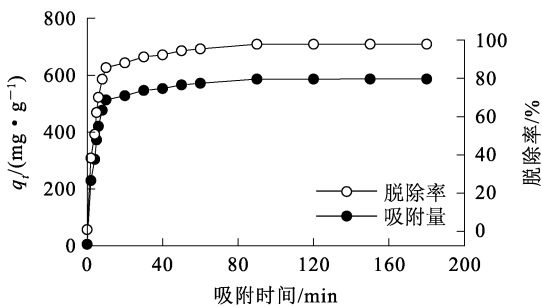


图 6 刚果红吸附量随吸附时间的变化曲线

Fig. 6 Variation curve of adsorption capacity of Congo red with adsorption time

由图 6 可知,在吸附的前 20 min,介孔 γ -AlOOH 对刚果红的吸附速率较快,吸附量大幅升高,这是由于介孔 γ -AlOOH 表面活化能较高,表面存在大量活性位点,且刚果红浓度较高,刚果红分子极易扩散到介孔 γ -AlOOH 表面;吸附 20 min 后,吸附速率逐渐减慢,吸附

量升幅较小,这是由于介孔 γ -AlOOH 外表面的刚果红分子通过介孔向内扩散速度变慢,表面的活性位点逐渐饱和,难以占据剩余的孔隙^[22];吸附 120 min 后达到吸附平衡状态,平衡吸附量为 586.78 mg/g,脱除率达 97.80%。

采用准一阶动力学模型、准二阶动力学模型和颗粒内扩散模型^[23]对动力学试验数据进行拟合,拟合结果见图 7、8 和表 3、4。

准一阶动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \quad (4)$$

准二阶动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}; \quad (5)$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_{di} t^{0.5} + c_i. \quad (6)$$

式中: q_e —刚果红平衡吸附量,mg/g; q_t —吸附 t 时间时刚果红吸附量,mg/g; k_1 —准一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ; t —吸附时间,min; k_2 —准二级动力学吸附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; k_{di} —吸附过程中时段 i 的内扩散模型吸附速率常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$; c_i —颗粒内扩散模型常数, $\mu\text{g/g}$,反映边界层效应。

由表 3 看出,与准一阶动力学模型的拟合相关系数($R^2=0.87039$)相比,准二阶动力学模型的拟合相关系数($R^2=0.99976$)更接近于 1,且准二阶动力学模型的理论吸附量(595.2381 mg/g)比准一阶动力学模型的理论吸附量(179.6930 mg/g)更接近实际吸附量(586.78 mg/g)。说明介孔 γ -AlOOH 对刚果红的吸附过程更符合准二阶动力学模型,吸附过程属于化学吸附。

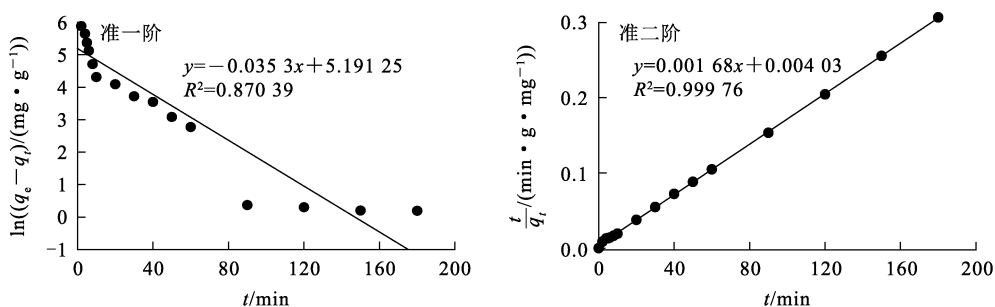


图 7 介孔 γ -AlOOH 吸附刚果红的准一阶、准二阶动力学线性拟合曲线

Fig. 7 Pseudo-first-order and Pseudo-second-order kinetic linear fitting curves of Congo red adsorption by mesoporous γ -AlOOH

表 3 介孔 γ -AlOOH 吸附刚果红的动力学拟合参数
Table 3 Kinetic fitting parameters of Congo red adsorption by mesoporous 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/min^{-1}	R^2
586.78	179.693 0	-0.035 3	0.870 39	595.238 1	0.001 68	0.999 76

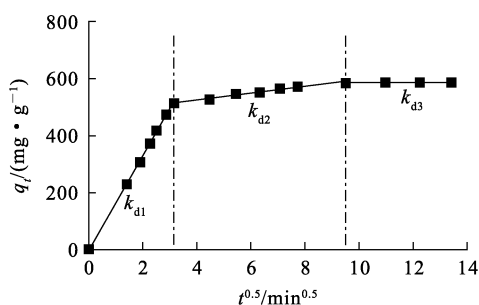


图 8 介孔 γ -AlOOH 吸附刚果红的颗粒内扩散动力学拟合曲线

Fig. 8 Fitting curve of intergranular diffusion kinetics of Congo red adsorbed by mesoporous γ -AlOOH

表 4 介孔 γ -AlOOH 吸附刚果红的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of in-particle diffusion model of Congo red adsorbed by mesoporous γ -AlOOH

吸附过程	$k_{di}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	$c_i/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
第 1 阶段	166.123 33	-3.122 62	0.992 69
第 2 阶段	11.963 71	477.564 57	0.983 35
第 3 阶段	0.064 67	585.940 92	0.936 65

颗粒内扩散模型能更深层次地描述刚果红分子在介孔 γ -AlOOH 表面上的吸附过程。由图 8、表 4 可知, q_t 与 $t^{0.5}$ 之间的关系分为 3 个线性阶段。第 1 阶段为瞬时吸附, 也称为外部传递过程, 此时吸附速率很快, $k_{d1} = 166.123 33 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$, $c_1 = -3.122 62 \mu\text{g}/\text{g}$ 。这主要归因于两个方面: 一是初始时刚果红浓度较高, 浓度梯度较大, 使得

大量刚果红分子从溶液中向介孔 γ -AlOOH 表面扩散; 二是介孔 γ -AlOOH 具有较高的表面活化能, 能迅速捕获并吸附扩散到其表面的刚果红分子。第 2 阶段相对缓慢, 被称为孔内传递过程(内扩散), 此过程是刚果红分子从表面经孔隙向颗粒内扩散的过程, $k_{d2} = 11.963 71 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$, $c_2 = 477.564 57 \mu\text{g}/\text{g}$, 这是因为随反应进行, 溶液中刚果红浓度逐渐下降, 且介孔 γ -AlOOH 外表面的活性位点也逐渐减少, 导致刚果红分子扩散速率变慢。第 3 阶段为吸附平衡阶段, 此时 $k_{d3} = 0.064 67 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$, $c_3 = 585.940 92 \mu\text{g}/\text{g}$ 。3 个阶段的截距均不为 0, 表明介孔 γ -AlOOH 对刚果红的吸附过程涉及颗粒内扩散, 但不是吸附过程的唯一限速机制, 反应过程中同时出现的其他条件也有可能控制反应速率。

2.2.2 吸附等温线

吸附等温线能揭示平衡浓度与吸附量之间的相互关系。介孔 γ -AlOOH 对刚果红的吸附脱除率和吸附量与平衡质量浓度的关系曲线如图 9 所示。可以看出, 随刚果红平衡质量浓度升高, 吸附量逐渐升高, 最后保持在 $1 965.265 \text{ mg}/\text{g}$, 达到了吸附饱和, 而脱除率则逐渐降低。

吸附热力学模型是描述在吸附剂表面吸附物质分布的数学模型^[24-25]。用 Langmuir^[26] 和 Freundlich^[27] 等温吸附模型对试验数据进行拟合, 可判断介孔 γ -AlOOH 对刚果红的吸附行为是单分子层吸附还是多分子层吸附。

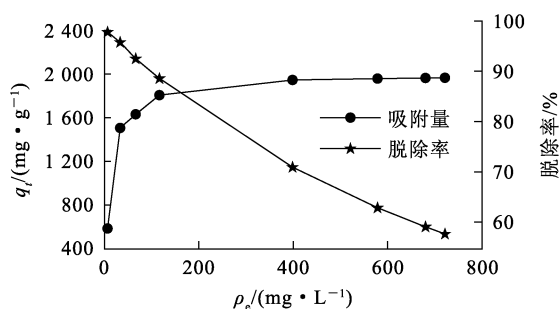


图 9 刚果红脱除率和吸附量与平衡质量浓度的关系曲线

Fig. 9 Relationship between Congo red removal rate and adsorption capacity to equilibrium mass concentration

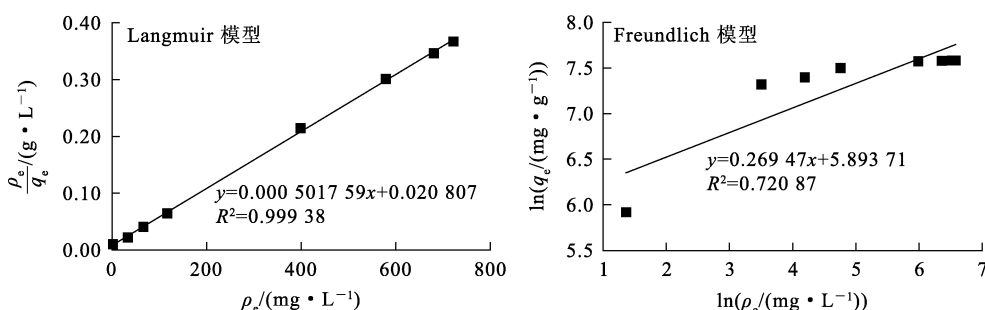


图 10 介孔 γ -AIOOH 吸附刚果红的 Langmuir、Freundlich 等温吸附拟合曲线

Fig. 10 Langmuir and Freundlich isothermal adsorption fitting curves for Congo red adsorption by mesoporous γ -AIOOH

表 5 介孔 γ -AIOOH 吸附刚果红的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附拟合参数

Table 5 Langmuir and Freundlich isothermal adsorption fitting parameters for Congo red adsorption by mesoporous γ -AIOOH

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
1 992. 989	0. 024 115	0. 999 38	362. 749	3. 710 988	0. 720 87

由表 5 看出:Langmuir 等温吸附模型的相关系数 R^2 (0. 999 38) 大于 Freundlich 等温吸附模型的相关系数 R^2 (0. 720 87); 根据 Langmuir 等温吸附模型计算得出, 室温下介孔 γ -AIOOH 对刚果红的饱和吸附量 (q_m) 为 1 992. 989 mg/g, 与试验值 (1 965. 265 mg/g) 更相近。综上, Langmuir 等温吸附模型能更好地拟合介孔 γ -AIOOH 对刚果红的吸附行为, 说明吸附过程属于单分子层吸附。

2. 2. 3 吸附热力学

为了深入探究吸附过程的热力学, 根据式 (9)~(11) 计算吉布斯自由能变 (ΔG)、焓变 (ΔH) 和熵变 (ΔS)。计算结果见表 6。

$$\Delta G = -RT \ln k_d; \quad (9)$$

Langmuir 等温吸附模型:

$$q_e = \frac{q_m k_L \rho_e}{1 + k_L \rho_e}; \quad (7)$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{\ln \rho_e}{n}. \quad (8)$$

式中: ρ_e —吸附平衡时刚果红质量浓度, mg/L; q_m —饱和吸附量, mg/g; k_L —Langmuir 等温吸附模型常数, L/mg。 k_F —Freundlich 等温吸附模型常数, $mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$, n —Freundlich 吸附强度。

图 10 是介孔 γ -AIOOH 吸附刚果红的 Langmuir、Freundlich 等温吸附拟合曲线, 拟合参数见表 5。

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (11)$$

式中: R —理想气体常数, 8. 314 J/(mol · K); T —热力学温度, K; k_d —分配系数。

表 6 介孔 γ -AIOOH 对刚果红吸附过程的热力学参数
Table 6 Thermodynamic parameters of Congo red adsorption by mesoporous γ -AIOOH

T/K	$\Delta G/$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta H/$ (J · mol ⁻¹)	$\Delta S/$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
298	-2. 496		
308	-2. 581	37	8. 5
318	-2. 666		

由表 6 看出:在选定的温度范围内, ΔG 均为负值,证明吸附过程是自发的,且 ΔG 随温度升高而减小,说明温度升高对介孔 γ -AlOOH 捕获刚果红分子有促进作用; $\Delta H > 0$,证明吸附过程是吸热的; $\Delta S > 0$,说明固液界面的混乱程度增加。综上可知,介孔 γ -AlOOH 对刚果红的吸附是自发、吸热且混乱的。

2.2.4 循环吸附性能测试

为了测试介孔 γ -AlOOH 对刚果红的循环吸附性能,进行吸附-脱附试验(解吸液为 1 mol/L NaOH 溶液)。在相同温度、pH 条件下,用循环再生的介孔 γ -AlOOH 处理相同体积、浓度的刚果红溶液,重复 5 次,结果如图 11 所示。

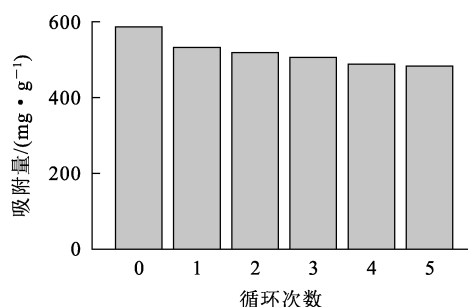


图 11 介孔 γ -AlOOH 的循环再生性能测试结果
Fig. 11 Cyclic regeneration performance test results of mesoporous γ -AlOOH

由图 11 看出:5 次再生后, γ -AlOOH 对刚果红的吸附量仍保持在 484.8 mg/g, 仅下降 17.64%,说明该吸附剂经过 5 次再生后对刚果红仍具有较好的吸附性能。

2.2.5 吸附机制

为探讨介孔 γ -AlOOH 对刚果红分子的主要吸附机制,用傅里叶变换红外光谱仪分析了介孔 γ -AlOOH 吸附刚果红前、后的结构,如图 12 所示。可知:刚果红在 3 447 cm^{-1} 处出现的吸收峰是由 N—H 的伸缩振动引起,而介孔 γ -AlOOH 吸附刚果红后,该吸收峰移至 3 400 cm^{-1} 处;介孔 γ -AlOOH 吸附刚果红前,在 3 315 和 3 100 cm^{-1} 处的一OH 伸缩振动峰的强度在吸附后明显减弱,表明介孔 γ -AlOOH 的一OH 与刚果红分子的一NH₂ 之间形成了氢键^[28];同时刚果红在 1 129 cm^{-1} 处出现的吸收峰属于—SO₃, γ -AlOOH 吸附刚果红后—SO₃ 吸收峰出现,且强

度减弱,说明刚果红中的一SO₃ 参与了吸附^[29];介孔 γ -AlOOH 吸附刚果红后,在 1 070 cm^{-1} 处的一OH 键与 738、622 和 483 cm^{-1} 处的一OH 键的峰强度较吸附前都明显减弱,表明它们可能参与了吸附^[30]。综上推断,介孔 γ -AlOOH 的主要吸附机制是介孔 γ -AlOOH 的一OH 与刚果红分子的一NH₂ 和—SO₃ 形成氢键。

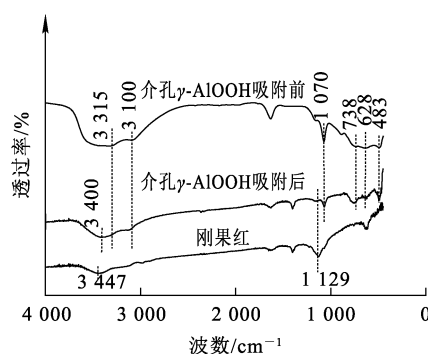


图 12 介孔 γ -AlOOH 吸附刚果红前、后的红外光谱
Fig. 12 Infrared spectra of Congo red before and after adsorption by mesoporous γ -AlOOH

3 结论

以工业氢氧化铝为原料,采用直接老化-铵盐取代联合法,在脱钠剂的作用下成功合成了介孔 γ -AlOOH 吸附剂。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下,用 100 mg 的介孔 γ -AlOOH 吸附 pH = 4.0、初始质量浓度为 300 mg/L 刚果红溶液,平衡吸附量为 586.78 mg/g,去除率为 97.80%。吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型,在室温下介孔 γ -AlOOH 对刚果红的饱和吸附量为 1 965.265 mg/g;整个吸附过程是自发、吸热和混乱的,主要吸附机制是吸附质与吸附剂之间形成氢键。5 次循环吸附-脱附后的介孔 γ -AlOOH 对刚果红的吸附量仍能保持在 82.36%。

与传统方法相比,该合成方法成本低、产量高,所制备吸附剂对刚果红具有良好的吸附性能,后续还可通过复合、改性等方法改善其表面性能,从而进一步提高吸附性能。

参考文献:

[1] WANG X M, XU Q, ZHANG L, et al. Adsorption of meth-

- ylene blue and Congo red from aqueous solution on 3D MXene/carbon foam hybrid aerogels; a study by experimental and statistical physics modeling[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1). DOI: 10.1016/j.jece.2022.109206.
- [2] WANG J, WANG G H, CHENG B, et al. Sulfur-doped g-CN/TiO₂ S-scheme heterojunction photocatalyst for Congo red photodegradation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(1): 56-68.
- [3] BO J L, SHI B L. Performances of residues from hydrolyzed corn-cobs for the adsorption of Congo red[J]. *Industrial Crops & Products*, 2024, 220(15). DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.119311.
- [4] RAMAZAN G, SEMA K, NAIL A. Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2016, 155: 38-46.
- [5] RITESH S, SRAVAN B, ANNU K L, et al. CaO-doped tetragonal ZrO₂ nanoparticles as an effective adsorbent for the removal of organic dye waste[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 596(15). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153651.
- [6] MEHVISH A, SANA S, ABDUL R. Microbial use for azo dye degradation—a strategy for dye bioremediation[J]. *International Microbiology*, 2019, 23(2): 149-159.
- [7] WANG X Y, HU Z C, CAI T. Facile fabrication of PEDOT/PVDF composite membrane by vapor phase polymerization with excellent separation performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 353. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.128286.
- [8] ZENG B R, YANG L, ZHENG W, et al. Analysis of the formation process and performance of magnetic Fe₃O₄@Poly(4-vinylpyridine) adsorbent prepared by in-situ synthesis[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(6): 999-1007.
- [9] WANG C Y, LI Y J, SHEN R F, et al. Cerium tetraboride synthesized by a molten salt method and its Congo red adsorption performance[J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(7): 2226-2233.
- [10] GODFRED O B, DIVINE D S, HAI N T, et al. Enhanced adsorption of Congo red from aqueous solution using chitosan/hematite nanocomposite hydrogel capsule fabricated via anionic surfactant gelation[J]. *Colloids and Surfaces: A*, 2021, 625. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126911.
- [11] FADINA A, MUHAMMAD A A Z. Sodium hydroxide-activated Casuarina empty fruit: isotherm, kinetics and thermodynamics of methylene blue and Congo red adsorption[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101727.
- [12] 田俊英. 溶度积驱动循环模板法制备氧化铝空心球及其吸附性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [13] WANG P, QI C X, HAO L Y, et al. Sepiolite/Cu₂O/Cu photocatalyst: preparation and high performance for degradation of organic dye[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(3): 285-291.
- [14] DUONG D L, TUAN A N, X. SANG N, et al. Self-assembly of porphyrin on the surface of a novel composite high performance photocatalyst for the degradation of organic dye from water: characterization and performance evaluation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5). DOI: 10.1016/J.JECE.2021.106034.
- [15] 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.
- [16] LI K Z, YUAN G Q, DONG L, et al. Boehmite aerogel with ultrahigh adsorption capacity for Congo red removal: preparation and adsorption mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 302. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122065.
- [17] 李中林. 高纯介孔氧化铝的制备及其对刚果红/CO₂吸附性能研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2022.
- [18] 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.
- [19] ZHANG L L, WU Y S, ZHANG L N, et al. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with high specific area via coprecipitation method[J]. *Vacuum*, 2016, 133: 1-6.
- [20] ROY S, BARDHAN S, PAL K, et al. Crystallinity mediated variation in optical and electrical properties of hydrothermally synthesized boehmite (γ -AlOOH) nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 763: 749-758.
- [21] SONG N, WANG L J, WANG J F, et al. Preparation of three-dimensional nanoporous copper foil with high specific surface area[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(7): 3430-3437.
- [22] NICOLA R, MUNTEAN S G, NISTOR M A, et al. Highly efficient and fast removal of colored pollutants from single and binary systems, using magnetic mesoporous silica[J]. *Chemosphere*, 2020, 261. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127737.
- [23] WEBER W J, MORRIS J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1963, 89(2): 31-60.
- [24] PAL S, PATRA A S, GHORAI S, et al. Efficient and rapid adsorption characteristics of templating modified guar gum and silica nanocomposite toward removal of toxic reactive blue and Congo red dyes[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 191: 291-299.
- [25] KUMAR S P, KIRTHIKA K. Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto

- Bael tree leaf powder[J]. Journal of Engineering Science and Technology, 2009, 4(4): 351-363.
- [26] 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.
- [27] KIRANSAN M, SOLTANI R D C, HASSANI A, et al. Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(5): 2565-2577.
- [28] 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.
- [29] TANG J, ZHANG Y F, LIU Y, et al. Efficient ion-enhanced adsorption of congo red on polyacrolein from aqueous solution: experiments, characterization and mechanism studies[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 252. DOI:10.1016/j.seppur.2020.117445.
- [30] SAPTIAMA I, KANETI Y V, YULIARTO B, et al. Biomolecule-assisted synthesis of hierarchical multilayered boehmite and alumina nanosheets for enhanced molybdenum adsorption[J]. Chemistry: A, 2019, 25(18): 4843-4855.

Synthesis of Mesoporous γ -AlOOH Adsorbent Via Direct Aging-Ammonium Salt Substitution Combined Method and Its Adsorption Properties for Congo Red

LI Wenquan^{1,2,3}, LI Zhonglin^{1,2}, SHANG Kecheng^{1,2}, ZOU Ting^{1,2}, HE Guixiang³, 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;

3. Department of Metallurgical and Resources Engineering, Guilin University of Technology (Nanning Campus), Nanning 530000, China)

Abstract: Synthesization of mesoporous γ -AlOOH adsorbent via direct aging-ammonium salt substitution combined method in the presence of a desalting agent using metallurgical alumina hydroxide as raw material was investigated, and it was used for the adsorption of Congo red in wastewater. The physical phase and microscopic morphology of mesoporous γ -AlOOH were characterized by XRD, FT-IR, SEM, BET-BJH methods. The results show that the adsorption amount of Congo red by mesoporous γ -AlOOH adsorbent can reach 586.78 mg/g and the removal rate is 97.80% under the conditions of temperature of 25 °C, adsorbent dosage of 100 mg, Congo red mass concentration of 300 mg/L, adsorption time of 180 min and pH=4. The adsorption process is more consistent with the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model. The saturated adsorption capacity of mesoporous γ -AlOOH on Congo red is 1 965.265 mg/g at room temperature, and the adsorption process is spontaneous, heat absorption and chaotic. The main adsorption mechanism is the formation of hydrogen bonding between the adsorbent and adsorbate.

Key words: direct aging-ammonium salt substitution combined method; synthesization; adsorbent; γ -AlOOH; Congo red; adsorption