

柠檬酸活化赤泥对亚甲基蓝染料废水的吸附净化作用

黄 凯, 李一飞, 焦树强, 朱鸿民

(北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要: 采用一种活化赤泥吸附剂用于水溶液中亚甲基蓝的吸附净化。考察吸附剂用量、pH 值、亚甲基蓝浓度、吸附温度和吸附时间对活化赤泥吸附性能的影响规律。结果表明: 采用稀柠檬酸活化处理可显著提高赤泥对染料分子的吸附效率; 吸附率随吸附剂用量增加而增加, 随初始亚甲基蓝浓度和温度升高而降低; 测得活化赤泥对亚甲基蓝的最大吸附容量为 30 mg/g, 吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型; 吸附动力学过程可用准二级动力学方程描述, 计算出吸附过程的表现活化能为 9.88 kJ/mol。对吸附过程焓和熵值的计算结果表明, 活化赤泥对水溶液中亚甲基蓝染料的吸附是一个自发的放热过程。

关键词: 赤泥; 柠檬酸; 活化; 吸附; 亚甲基蓝

中图分类号: X703

文献标志码: A

Adsorptive removal of methylene blue dye wastewater from aqueous solution using citric acid activated red mud

HUANG Kai, LI Yi-fei, JIAO Shu-qiang, ZHU Hong-min

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China)

Abstract: The activated red mud was prepared as the adsorbent for the removal of methylene blue (MB), from aqueous solution by the batch adsorption technique under different operational parameters including adsorbent dosage, pH, initial dye concentration, contact temperature and time. The results demonstrate that the adsorption percentage of the citric acid activated red mud is improved evidently, and increases with the increase of activated red mud dosage, while decreases with the increase of initial MB concentration and temperature. The red mud activated by using dilute citric acid is quite effective to improve its adsorption efficiency for the dye molecules from the aqueous solution. The uptake capacity for MB is evaluated as 30 mg/g and the equilibrium data fits well to the Langmuir model, and the adsorption kinetic follows the pseudo-second-order equation with its apparent activation energy equal to 9.88 kJ/mol. The thermodynamic parameters, such as the changes in enthalpy and entropy, were determined, revealing the adsorption to be an exothermic yet spontaneous process.

Key words: red mud; citric acid; activation; adsorption; methylene blue

赤泥是氧化铝生产中产生的固体废弃物, 一般每生产 1 t 氧化铝就会产生 1~2 t 的赤泥, 我国目前年产出赤泥量在 2 000 万 t 以上^[1]。大量的赤泥堆放在渣场, 既占用宝贵的土地资源, 又可能造成严重的环境污染问题, 是铝冶金行业一个亟待解决的难题。现有利用赤泥资源的办法, 或提取其中有价金属如稀土、钨、

钛等, 或作为原料用于生产水泥、微晶玻璃、复合肥料、塑料填料以及吸附剂, 为赤泥的综合利用提供了较多的选择^[2-6]。其中, 将其用来生产环境净化用的吸附剂, 如重金属废水^[7-10]、染料废水^[11-13]的净化等方面, 具有取材便宜、成本低廉、效果好的优点, 值得深入研究开发。

基金项目: 教育部留学归国人员科研启动基金资助项目(11140065); 教育部长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0708)

收稿日期: 2010-12-02; **修订日期:** 2011-02-20

通信作者: 黄 凯, 博士; 电话: 010-62334204, 13552537538; E-mail: khuang@metall.ustb.edu.cn

赤泥在用作吸附剂前需要经过各种活化处理, 以提高其吸附能力, 包括其吸附选择性及吸附容量等。现有活化处理方法有热酸活化^[14]、微波活化^[15]、机械力活化^[16]等, 其提高吸附性能的原理均在于对赤泥颗粒具有的扩孔效果。其中, 热酸活化以其简单、有效而多被采用, 典型的方法多采用较浓的盐酸进行煮沸处理, 因而容易造成酸的挥发、污染操作环境, 若采用硫酸则会与赤泥中大量的钙形成难溶的硫酸钙, 不利于活化效果的提高。

为此, 本文作者采取柠檬酸来活化赤泥, 既利用其较强的酸性和配位溶解能力, 又可以避免煮沸产生的酸雾, 具有活化效果好、活化过程环境友好的特点。为了解其吸附性能, 采用亚甲基蓝水溶液为模型溶液, 系统考察其吸附行为, 以期为染料废水的处理提供基础参考数据。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为山东铝厂的烧结法赤泥; 实验所用盐酸、柠檬酸、亚甲基蓝均为分析纯; 实验所用水为去离子水。表 1 所列为赤泥样品的化学成分, 其中 Ca、Fe 和 Si 含量较高。图 1 所示为赤泥样品的 XRD 谱, 其物相复杂, 但可鉴定出其中至少含有 SiO₂、Fe₂O₃ 和 CaCO₃ 等。

表 1 赤泥的化学成分

Table 1 Chemical composition of red mud (mass fraction, %)							
CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃
36.01	29.61	21.44	6.49	1.71	1.7	1.31	1.73

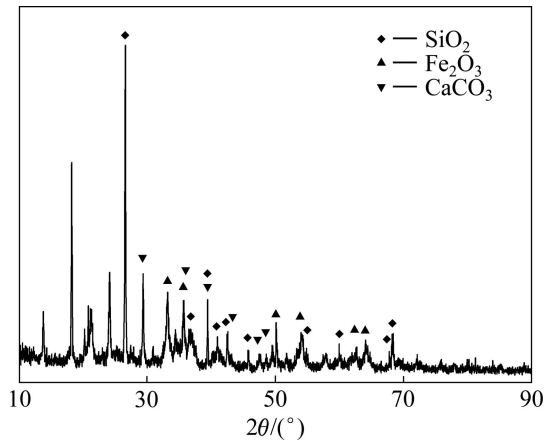


图 1 赤泥的 XRD 谱
Fig.1 XRD pattern of red mud sample

1.2 实验方法

1) 赤泥活化。用柠檬酸对赤泥进行活化处理, 柠檬酸可将赤泥中的细小颗粒先溶解, 使孔隙增多、增大, 增强了赤泥的吸附效果。具体操作如下: 称取 5 g 赤泥粉末, 加入 100 mL 浓度为 5% 的稀柠檬酸溶液与其混合 15 min, 然后加热煮沸 5 min。将煮沸后的赤泥过滤、洗涤并烘干, 然后将烘干后的赤泥研磨过筛至粒度小于 200 μm 即可使用, 活化赤泥的 XRD 谱如图 2 所示。比较图 1 和 2 可知: 赤泥中含有的 Fe₂O₃、CaCO₃ 等发生了部分溶解而使其谱峰减弱, 而其中难溶于柠檬酸溶液的其它物相如 CaFe₄O₇、CaSiO₃、Ca₁₄(Mg)₂(SiO₄)₈ 等的组分比例相对提高。

2) 亚甲基蓝染料(Methylene blue, MB)吸附。除考察吸附剂用量时的实验, 本研究中其它实验均统一称取 25 mg 活化赤泥于 50 mL 刻度的锥形瓶中, 然后量取 15 mL 一定浓度的亚甲基蓝溶液与之混合, 密封好后放在振荡器中, 以 180 r/min 的转速振荡 2 h 后, 用离心机进行固液分离, 取上清液用分光光度计测定吸附后溶液的吸光度, 从而可以通过吸附前后溶液的浓度来计算相关吸附特征值。

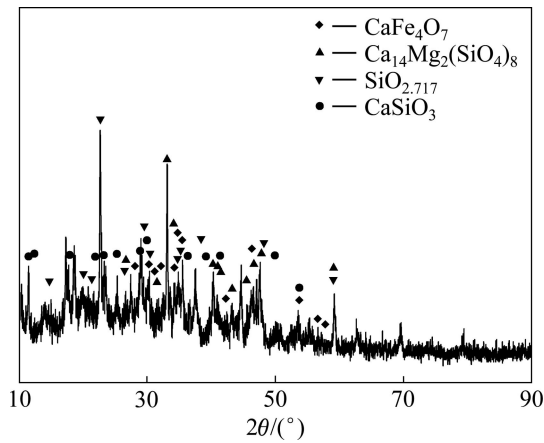


图 2 活化赤泥的 XRD 谱
Fig.2 XRD pattern of activated red mud

1.3 分析方法

赤泥化学成分采用 X 荧光光谱分析(RF-5301PC, 日本岛津生产); 矿相成分采用 XRD 分析(Dmax-RB, 日本 MAC); 对亚甲基蓝溶液的浓度采用紫外可见分光光度计(UV-2000, 上海优尼科生产)在波长 664 nm 处进行测量, 所用亚甲基蓝溶液的标液采用分析纯试剂制备, 测量绘制出的标准吸附曲线如图 3 所示。从图 3 可见, 所用测量亚甲基蓝的方法准确可信。根据所测的亚甲基蓝溶液浓度可以按照以下公式计算和评价吸附性能。赤泥吸附剂的吸附容量(Q_e)的计算式

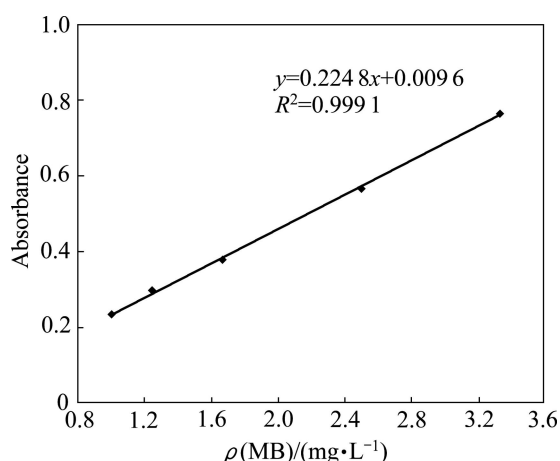


图3 亚甲基蓝溶液的标准吸附曲线

Fig.3 Standard plot of absorbance versus concentration of methylene blue solution

如下:

$$Q_e = [(c_i - c_e) / m] \times V \quad (1)$$

式中: c_i 和 c_e 分别是亚甲基蓝溶液的起始浓度和吸附达平衡后的浓度, 单位分别为 mol/dm^3 或 g/dm^3 , m 为吸附剂的质量, 单位为 kg ; V 为待吸附溶液的体积, 单位 dm^3 。

为评价吸附过程的动力学特征, 可按照以下公式计算不同反应时间时吸附的亚甲基蓝量 Q_t :

$$Q_t = [(c_i - c_t) / m] \times V \quad (2)$$

式中: c_t 是亚甲基蓝溶液被吸附 t 时刻的浓度, 单位为 mol/dm^3 。

赤泥吸附剂的吸附性能也可用其对亚甲基蓝的吸附率 A 来表示:

$$A = \frac{(c_i - c_e)}{c_i} \times 100\% \quad (3)$$

为了能够比较确切地了解赤泥对亚甲基蓝的吸附动力学行为, 可采用吸附速率方程对实验数据进行回归处理, 其中一级速率方程和二级速率方程是研究吸附剂与吸附质之间作用机理较为常用的方法。

基于固体吸附量的一级吸附速率方程^[17]:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (4)$$

式中: k_1 为一级吸附速率常数(min^{-1}), 以 $\lg(Q_e - Q_t)$ 对 t 作图, 如果能得到一条直线, 说明吸附符合一级动力学模型。

基于固体吸附量的二级吸附速率方程^[17]:

$$t / Q_t = 1 / (k_2 Q_e^2) + t / Q_e \quad (5)$$

式中: k_2 为二级吸附速率常数($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$), 如果吸附过程符合二级动力学模型, 以 t / Q_t 对 t 作图, 可以得到一条直线。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂添加量对吸附性能的影响

图4所示为未活化赤泥添加量对亚甲基蓝吸附量及吸附率的影响。从图4可以看出, 未活化赤泥对MB分子的吸附容量随着吸附剂量的增加而逐渐下降, 即当未活化赤泥吸附剂的量从1.67 g/L增加到10 g/L时, 其对亚甲基蓝的吸附量也从2.61 mg/g迅速降低到0.75 mg/g; 而吸附率则随着赤泥吸附剂量的增加, 吸附率迅速升高, 最高可达70%左右。显然, 增大未活化赤泥吸附剂添加量将会提供更多的吸附位点供MB分子结合, 因而对MB的吸附率会相应增高, 而相应的MB浓度和总量并未增加, 且远未使赤泥吸附剂达到吸附饱和状态, 因此, 更多的未活化赤泥表面的活性位点被空置出来, 使得单位质量的未活化赤泥吸附剂实际对MB的负载量反而逐渐减小。从吸附率曲线的变化趋势可知, 随着未活化赤泥添加量的增大, 对MB的吸附率远远难以达到100%, 这种吸附特征显示该过程很可能属于物理吸附。

图5所示为活化赤泥添加量对亚甲基蓝吸附率和吸附量的影响。从图5可以看出, 在同样的添加量条件下, 经过活化改性后的赤泥对MB的吸附率可高达90%以上, 与未活化赤泥相比, 吸附率提高了20%左右; 其对MB分子的吸附容量最大为4.83 mg/g。可见, 采用柠檬酸活化赤泥可显著提高赤泥对染料分子的吸附性能。

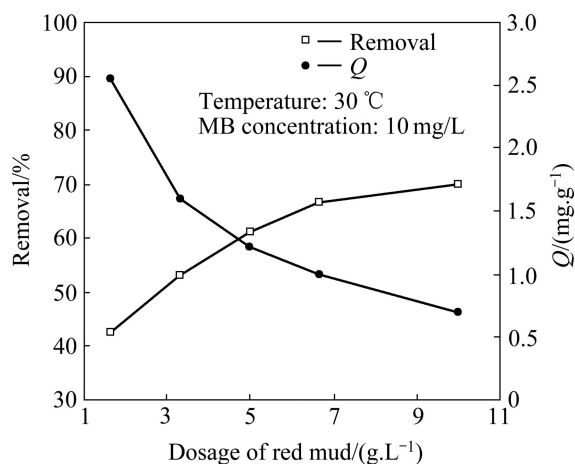


图4 未活化赤泥添加量对MB吸附量及吸附率的影响

Fig.4 Effect of dosage of original red mud on uptaking capacity and removal of MB

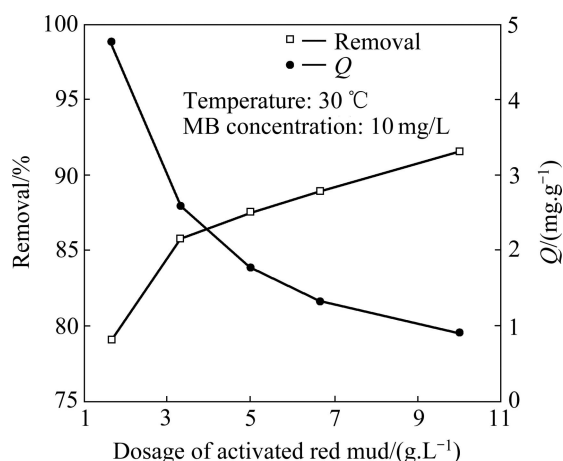


图5 活化赤泥添加量对吸附性能的影响

Fig.5 Effect of dosage of activated red mud on removal and uptaking capacity of MB

2.2 初始溶液 pH 对活化赤泥吸附 MB 的影响

图6所示为溶液 pH 值对活化赤泥吸附 MB 的影响。从图6可以看出,当初始溶液 pH 为 2.3 时,活化赤泥对 MB 分子的吸附率和吸附量存在最大值,随着 pH 值的增大,两个参数均逐渐下降并分别稳定在 78% 和 4.90 mg/g 左右。分析认为,这与吸附剂颗粒表面荷电性以及 MB 分子的离解特性有关,在溶液 pH 为 2.3 之前, H^+ 浓度较大,与 MB 分子离解出的 $C_{16}H_{18}N_3S^+$ 存在较强的竞争吸附,此时,随着 pH 值的增大,来自 H^+ 的竞争吸附相应减弱,而吸附 MB 的能力也随之提高;当在初始溶液 pH 为 2.3 时达到最佳吸附效果,这很可能与此时 MB 分子的离解更为彻底有关;在此之后的吸附效果较为稳定,受 pH 的影响较小,这有利于实际操作过程中吸附行为的稳定控制和表征。

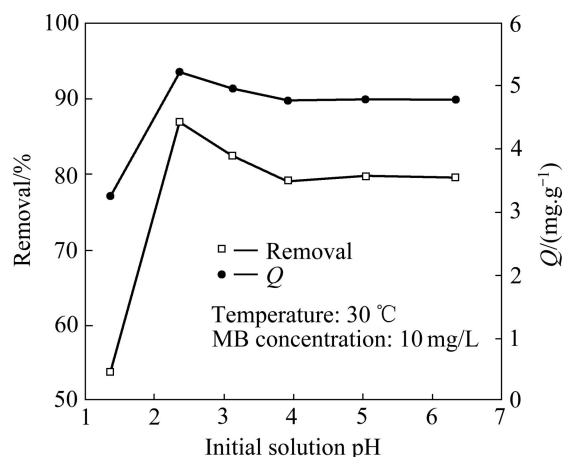


图6 溶液 pH 值对活化赤泥吸附 MB 的影响

Fig.6 Effect of initial pH on removal and uptaking capacity of MB by red mud

2.3 温度对活化赤泥吸附 MB 的影响

图7所示为溶液温度对活化赤泥吸附性能的影响。从图7可以看出,不论温度高低,活化赤泥均可以非常快地(前5 min 内)完成对 MB 分子的吸附而达到平衡状态,具有典型的物理吸附的特征。而随着温度升高,活化赤泥对 MB 的吸附率和吸附容量均下降,即当温度从 30 °C 到 60 °C 时间,相应的吸附量也从 4.75 mg/g 降低到 3.25 mg/g,而吸附率从 78% 降低到 56%,表明活化赤泥吸附 MB 很可能是一个放热反应。

2.4 MB 初始浓度对活化赤泥吸附率和吸附量的影响

图8所示为吸附时间对活化赤泥吸附 MB 的影响。从图8可以看出,随着亚甲基蓝初始浓度的升高,活化赤泥吸附 MB 而达到平衡的速度也迅速增大,而

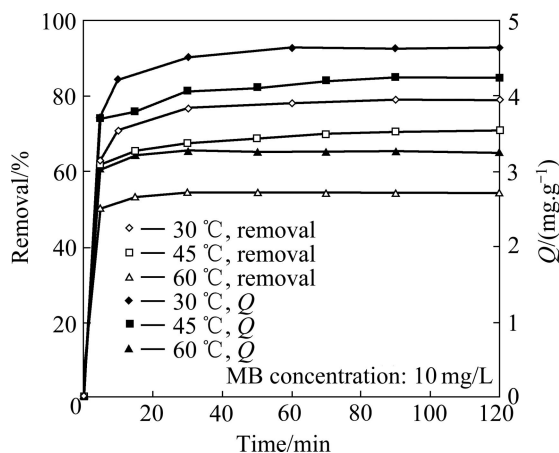


图7 溶液温度对活化赤泥吸附 MB 的影响

Fig.7 Effect of solution temperature on removal and uptaking capacity of MB by activated red mud

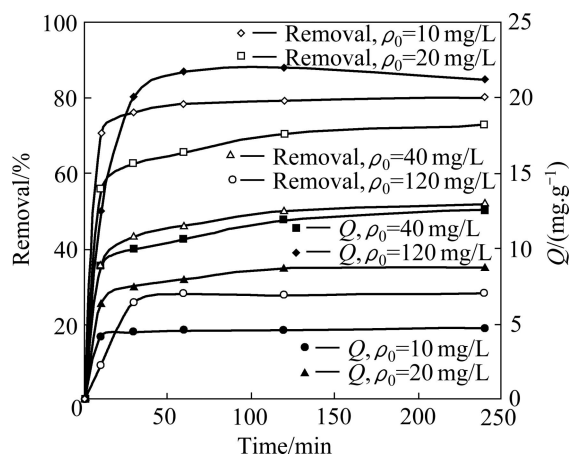


图8 吸附时间对活化赤泥吸附 MB 的影响

Fig.8 Effect of contact time on removal and uptaking capacity of MB by activated red mud (ρ_0 is initial concentration of MB in solution)

其吸附率逐渐降低,但活化赤泥对 MB 的吸附量也逐渐升高。显然,MB 浓度的增大有利于更多的 MB 分子吸附到活化赤泥表面,使其吸附容量提高。而由于活性赤泥量一定,其吸附总量也一定,因此,MB 分子浓度的增加只会使其被吸附的比例更低,因此,吸附率会下降。

2.5 等温吸附特征

图 9 所示为活化赤泥在不同温度下的等温吸附值。从图 9 可以看出,活化赤泥对 MB 的吸附量随着浓度的增大而逐渐趋向于达到饱和状态;而其最大吸附容量值会随着温度的升高而略微下降,均约为 30 mg/g,这与前面所述温度的影响规律是一致的。对这些实验结果进行拟合,发现活化赤泥对 MB 的吸附过程较好地符合 Langmuir 模型(见图 10),表明该吸附过程是按照单分子层吸附机理来进行的。因此,随着温度从 30 和 45 °C 升高至 60 °C,依据 Langmuir 模型可以估算出活化赤泥对 MB 吸附的理论容量值分别为 31.45、30.96 和 30.77 mg/g,均跟等温曲线上各温度下的实际测出量的容量值非常接近,进一步证实了该吸附过程较符合 Langmuir 模型。因此,可以进一步根据范特霍夫方程式(6)进行以下热力学参数值的计算^[18]($\ln K_L - T^{-1}$ 曲线见图 11):

$$\ln K_L = -\Delta H^\ominus / (RT) + \Delta S^\ominus / R \quad (6)$$

式中: K_L 是吸附反应平衡常数; $\Delta H^\ominus$ 是吸附反应焓的变化值, kJ/mol; $\Delta S^\ominus$ 是吸附反应熵的变化值, kJ/mol; $-\Delta H^\ominus / R$ 是图 11 中直线的斜率, $\Delta S^\ominus / R$ 是截距,由此可以计算出: $\Delta H^\ominus$ 为 -23.94 kJ/mol, 为负

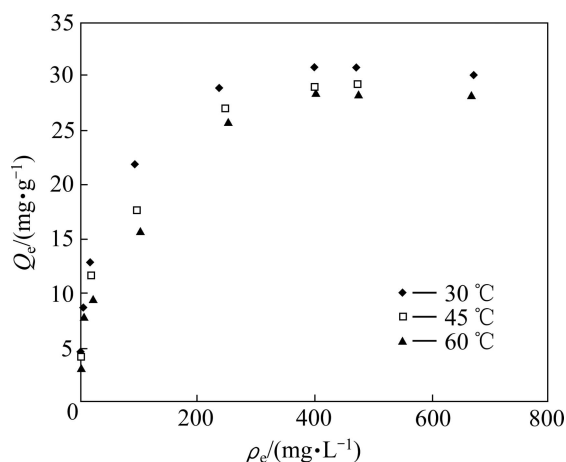


图 9 活化赤泥在不同温度下的等温吸附值

Fig.9 Isotherm plots of Q_e versus ρ_e for MB adsorption onto activated red mud at different temperatures

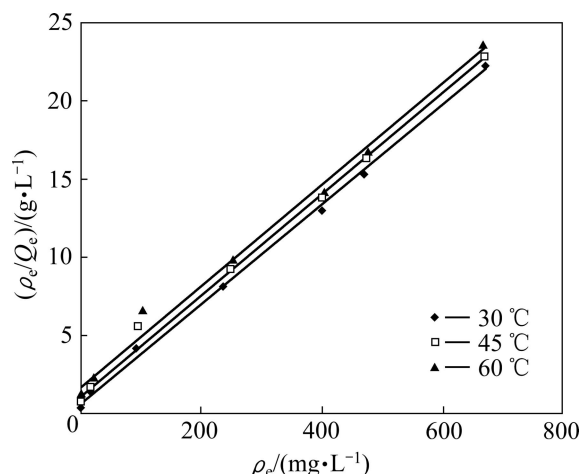


图 10 基于 Langmuir 模型绘制的等温吸附曲线

Fig.10 MB adsorption plots onto activated red mud based on Langmuir model

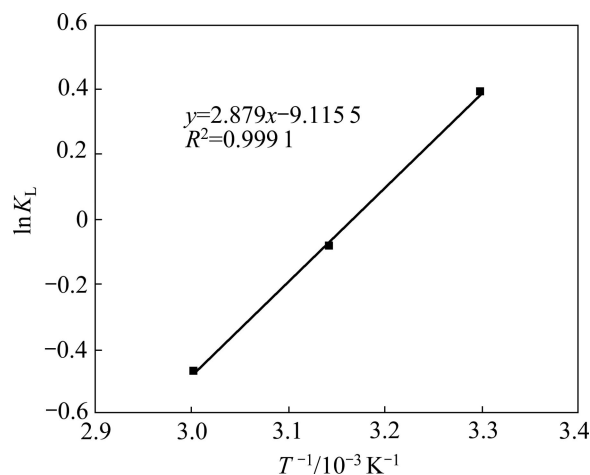


图 11 基于范特霍夫方程计算绘制的 $\ln K_L - T^{-1}$ 曲线

Fig.11 $\ln K_L - T^{-1}$ plot based on Van't Hoff equation

值,表明活性赤泥对 MB 的吸附是一个放热反应过程; $\Delta S^\ominus$ 为 -75.79 kJ/mol, 为负值,表明活性赤泥对 MB 的吸附是一个熵减过程,即温度升高不利于吸附反应。这与前面实验过程所得到的吸附现象相吻合。

2.6 吸附动力学特征

图 12 所示为不同温度下吸附 MB 的准二级反应动力学模型曲线。从图 12 可以看出,活化赤泥吸附过程符合准二级动力学反应方程。根据阿累尼乌斯方程^[18],将此 3 个温度下计算所得的吸附动力学速率常数绘制成如图 13 所示的曲线,即可计算得到吸附反应过程的活化能为 $E_a = 9.88$ kJ/mol,处于 5~40 kJ/mol 之间,因此,可以判断以上吸附行为属于物理吸附过程。

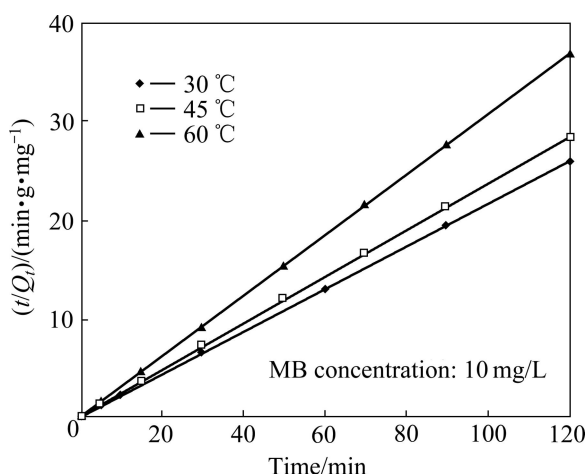


图12 不同温度下吸附MB的准二级反应动力学模型曲线
Fig.12 Plots of t/Q_t versus time based on pseudo-second-order kinetic equation at different adsorption temperatures

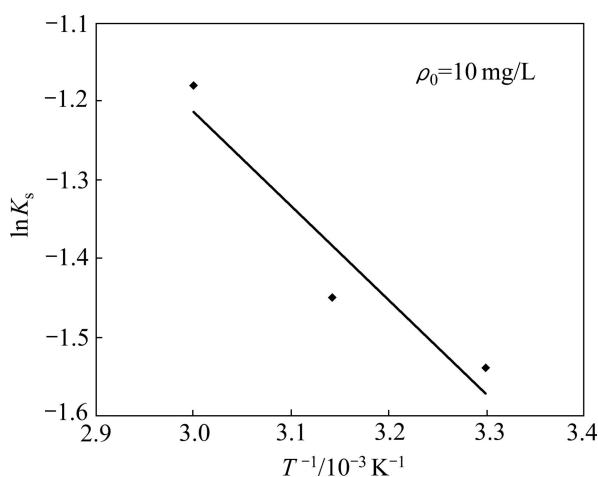


图13 基于阿累尼乌斯方程计算而绘制的 $\ln K_s - T^{-1}$ 曲线
Fig.13 $\ln K_s - T^{-1}$ plot based on Arrhenius equation

3 结论

1) 采用 5%的稀柠檬酸对烧结赤泥粉末进行混合、短时煮沸处理,可以得到对吸附性明显改善的活化赤泥。该活化方法反应条件温和,活化效果显著。

2) 活化赤泥吸附亚甲基蓝的行为符合 Langmuir 吸附等温模型,其吸附容量可达 30 mg/g;热力学计算结果表明,活化赤泥对亚甲基蓝的吸附是一个放热反应过程,因此,温度升高不利于吸附反应。

3) 活化赤泥吸附亚甲基蓝的动力学过程可用准二级动力学方程来描述,测得吸附过程的活化能为 9.88 kJ/mol,属于典型的物理吸附。

REFERENCES

- [1] 朱新锋, 杨珊姣, 焦桂枝. 赤泥在水处理中的应用与研究进展[J]. 无机盐工业, 2010, 42(2): 5-8.
ZHU Xin-feng, YANG Shan-jiao, JIAO Gui-zhi. Progress in research and application of red mud in water treatment[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2010, 42(2): 5-8.
- [2] 王克勤, 于永波, 王皓, 陈津. 赤泥盐酸浸出提取钪的试验研究[J]. 稀土, 2010, 31(1): 95-98.
WANG Ke-qin, YU Yong-bo, WANG Hao, CHEN Jin. Experimental investigation on leaching scandium from red mud by hydrochloric acid[J]. Rare Earth, 2010, 31(1): 95-98.
- [3] 姜平国, 王鸿振, 梁勇. 赤泥中回收稀有金属[J]. 上海有色金属, 2006, 27(1): 36-39.
JIANG Ping-guo, WANG Hong-zhen, LIANG Yong. Recovering rare metals and rare earths from red mud[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2006, 27(1): 36-39.
- [4] 齐建召, 杨家宽, 王梅. 赤泥做道路基层材料的试验研究[J]. 公路交通科技, 2005, 22(6): 30-33.
QI Jian-zhao, YANG Jia-kuan, WANG Mei. Experiment research on road base material of red mud[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2005, 22(6): 30-33.
- [5] 吴建锋, 王东斌, 徐晓虹. 利用工业废渣制备艺术型清水砖的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(5): 46-49.
WU Jian-feng, WANG Dong-bin, XU Xiao-hong. Research on artistic decorating simple brick made from industrial solid wastes[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2005, 27(5): 46-49.
- [6] 张培新, 林荣毅, 阎加强. 赤泥微晶玻璃的研究[J]. 有色金属, 2000, 52(4): 77-79.
ZHANG Pei-xin, LIN Rong-yi, YAN Jia-qiang. Making glass-ceramics using red mud as raw materials[J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(4): 77-79.
- [7] KUBILAY G, APAK R. Modeling the adsorption of free and heavy metal complex-bound EDTA onto red mud by a nonelectrostatic surface complexation model[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260(2): 280-290.
- [8] GARAU G, CASTALDI P, SANTONA L, DEIANA P, MELIS P. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil[J]. Geoderma, 2007, 142(1/2): 47-57.
- [9] GRAY C W, DUNHAM S J, DENNIS P G, ZHAO F J, MCGRATH S P. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. Environmental Pollution, 2006, 142(3): 530-539.
- [10] NADAROGLU H, KALKAN E, DEMIR N. Removal of copper

- from aqueous solution using red mud[J]. *Desalination*, 2010, 251(1/3): 90–95.
- [11] WANG S, BOYJOO Y, CHOUEIB A, ZHU Z. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud[J]. *Water Research*, 2005, 39(1): 129–138.
- [12] WANG Q, LUAN Z, WEI N, LI J, LIU C. The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 690–698.
- [13] NAMASIVAYAM C, ARASI D J. Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud[J]. *Chemosphere*, 1997, 34(2): 401–417.
- [14] TOR A, CENGELGLU Y. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(2): 409–415.
- [15] 成 功, 夏东升, 曾庆福. 微波活化赤泥对分散艳蓝 E-4R 的吸附去除研究[J]. *工业用水与废水*, 2008, 39(4): 43–46.
CHENG Gong, XIA Dong-sheng, ZENG Qing-fu. Adsorption removal of scatter blue E-4R by microwave activated red mud[J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2008, 39(4): 43–46.
- [16] 孙恒虎, 冯向鹏, 刘晓明, 白雪, 牛雪莲. 机械力化学效应对赤泥结构特性和胶凝性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(S2): 568–570.
SUN Heng-hu, FENG Xiang-peng, LIU Xiao-ming, BAI Xue, NIU Xue-lian. The Influence of mechanochemistry on the structure speciality and cementitious performance of red mud[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(S2): 568–570.
- [17] HAMEED B H, AHMAD A A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 870–875.
- [18] ALMEIDA C A P, DEBACHER N A, DOWNSC A J, COTTETA L, MELLO C A D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 332(1): 46–53.

(编辑 龙怀中)