

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2019.04.003

# 响应面优化酸化赤泥的制备及其吸附环丙沙星的研究

史京转<sup>1,2</sup>, 周孝德<sup>1</sup>, 魏红<sup>1</sup>, 郑佳欣<sup>1</sup>, 黄九峰<sup>3</sup>

(1. 西安理工大学 省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室, 陕西 西安 710048;

2. 渭南市环境科学研究所, 陕西 渭南 714000; 3. 三门峡义翔铝业有限公司, 河南 三门峡 472435)

**摘要:** 为了提高赤泥的资源化利用和降低抗生素对环境的危害,以拜耳法赤泥为原料,以硫酸酸化时间、搅拌速率、赤泥添加浓度为自变量,以环丙沙星的吸附量为响应值建立响应面优化模型。利用 Box-Behnken 实验设计方法,确定酸化赤泥制备的最佳条件。采用扫描电镜、比表面积、X 射线衍射以及能量色散 X 射线光谱分析对酸化赤泥进行表征。另外,研究了酸化赤泥吸附环丙沙星的影响因素和热力学函数。研究表明,赤泥添加浓度 5 g/L、0.5 mol/L 硫酸调节体系 pH 取 6.0、100 r/min 转速下搅拌 9.18 h,得到的酸化赤泥在 140 min 内对 30 mg/L 浓度的环丙沙星吸附量达到最大 4.84 mg/g。与赤泥相比,酸化赤泥的比表面积由 10.96 m<sup>2</sup>/g 增加到 17.44 m<sup>2</sup>/g,内部平均孔径由 40.93 nm 增大为 45.41 nm,有效活性物质由 2.05% 增加到 19.04%,有效增强了酸化赤泥的吸附性能。酸化赤泥的吸附性能还与反应体系温度、pH 值以及酸化赤泥的添加浓度等因素有关。

**关键词:** 拜耳法赤泥; 响应面法; 酸化赤泥; 环丙沙星

中图分类号: X172

文献标志码: A

文章编号: 1006-4710(2019)04-0411-09

## Preparation of acidified red mud using response surface methodology for adsorptive removal of ciprofloxacin from water

SHI Jingzhan<sup>1,2</sup>, ZHOU Xiaode<sup>1</sup>, WEI Hong<sup>1</sup>, ZHENG Jiaxin<sup>1</sup>, HUANG Jiufeng<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Weinan Environmental Science Institute, Weinan 714000, China;

3. Yixiang Aluminium Industry Co., Ltd. of Sanmenxia, Sanmenxia 472435, China)

**Abstract:** In order to improve the resource utilization of solid waste red mud and reduce the harm of antibiotics to the environment, the adsorption capability of the acidified red mud (AaRM) to ciprofloxacin was studied. The response surface optimization model was established with the Bayer process red mud as raw material, sulfuric acid acidification time, agitation rate and red mud additive concentration as independent variables, and the adsorption capacity of ciprofloxacin as the response value. The optimum conditions for the preparation of AaRM to adsorb ciprofloxacin were determined by using the Box-Behnken design. The prepared AaRM was characterized by SEM, BET, XRD and EDX techniques. The factors influencing the adsorption of ciprofloxacin by AaRM were studied as well. The results showed that when 5g/L of red mud was treated with 0.5 mol/L of sulfuric acid at pH 6.0, the stirring speed is of 100 r/min for 9.18h, and that the obtained AaRM had the adsorption capacity of 4.84mg/g for 30mg/L of ciprofloxacin. In addition, AaRM, compared with the original red mud, increased the specific surface area from 10.96m<sup>2</sup>/g

收稿日期: 2018-11-23

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20136118120022); 陕西省自然科学基金资助项目(2017JM5082); 陕西省水利科技资助项目(2013slkj-07); 陕西省教育厅科学研究计划专项资助项目(16JK1567)

作者简介: 史京转,女,博士生,研究方向为流域有机污染。E-mail: fairy0923@qq.com

通讯作者: 周孝德,男,教授,博导,博士,研究方向为环境水力学及生态水力学、水污染防治工程。E-mail: zhouxd@mail.xaut.edu.cn

to 17.44 m<sup>2</sup>/g, the internal average pore diameter is from 40.93 nm to 45.41 nm, and the effective active component content is from 2.05% to 19.04%, with the adsorption performance effectively enhanced. Furthermore, the adsorption capacity of AaRM toward ciprofloxacin was found to be related to the reaction system temperature, pH value and the addition concentration of AaRM.

**Key words:** Bayer red mud; response surface methodology; acidified red mud; ciprofloxacin

拜耳法赤泥是采用拜耳法生产工艺提炼氧化铝过程中产生的固体废弃物,世界范围内赤泥的排放量为6 000万吨/年,我国占到了1/15。目前对赤泥最普遍的处置方式为筑坝堆填,由此引起的环境污染问题和次生灾害问题时有发生。因此,对赤泥进行资源化和无害化利用越来越受到人们的关注<sup>[1,2]</sup>。拜耳法赤泥的利用主要集中在建筑材料生产<sup>[3]</sup>、稀有金属回收<sup>[4,5]</sup>、赤泥基催化剂的制备<sup>[6,7]</sup>以及赤泥基吸附材料的制备<sup>[8,9]</sup>等方面。目前,赤泥作为吸附剂其研究主要集中在重金属离子<sup>[10]</sup>、染料<sup>[11]</sup>以及除磷性能<sup>[12]</sup>等方面,而对抗生素的吸附性能鲜有报道。

进入环境中的抗生素残留及其潜在危害<sup>[13,14]</sup>已经逐渐引起了人们的重视,而喹诺酮类抗生素(fluoroquinolones, FQs)成为环境中检出率最高的一类人畜共用抗生素<sup>[15,16]</sup>,传统的水处理工艺对此类污染物的去除效果不佳<sup>[17]</sup>,采取更有效的处理方法已经迫在眉睫。吸附法因具有操作简单、成本低、不添加任何氧化剂等特点而备受青睐<sup>[18]</sup>。

本文以环丙沙星(CIP)为目标污染物,以拜耳法工艺产生的赤泥(RM)为对象,以经硫酸酸化得到的酸化赤泥(AaRM)为吸附剂,采用响应面分析法对酸化赤泥的制备条件进行了优化。同时,采用扫描电镜(SEM)、N<sub>2</sub>吸附/脱附、X射线衍射(XRD)、能量色散X射线光谱(EDX)等对AaRM进行了表征,然后考察了影响AaRM吸附CIP的主要因素。研究结果旨在为赤泥的综合利用和环丙沙星污染水体的修复提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

实验供试赤泥(RM)取自三门峡义翔铝业公司,其比表面积为10.96 m<sup>2</sup>/g,浸出液的pH值为11.04。环丙沙星采购自日本东京化成工业株式会社,纯度大于98%,分子式C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>,相对分子量331.35。

### 1.2 实验方法

#### 1) AaRM的制备

将250ml一定浓度的RM(烘干过150目筛)悬浊液,用0.5 mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节pH至6.0±0.2,以

一定转速搅拌一段时间,用抽滤装置进行过滤,然后将泥饼在烘箱中(105℃)烘干,研磨过150目筛,收集备用。

#### 2) RM、AaRM对CIP的吸附实验

称取RM、不同制备条件下AaRM(对应表1中的17种条件)各0.6g,分别置于250mL广口锥形瓶中,加入浓度30 mg/L的环丙沙星溶液200 mL,调节pH为5.10,用锡箔纸密封瓶口并置于恒温振荡器上,45℃、265 r/min振荡140 min,每隔一段时间取一定量混合液于4 000 r/min离心1min,上清液过0.22 μm滤膜,由高效液相色谱(HPLC)分析测定环丙沙星的浓度。RM、AaRM对环丙沙星的吸附量为:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times v}{m} \quad (1)$$

式中,  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量, mg/g;  $c_0$  为环丙沙星的初始浓度, mg/L;  $m$  为 AaRM 的添加量, g;  $c_t$  为  $t$  时刻溶液中环丙沙星的浓度, mg/L;  $v$  为反应液体积, mL。

## 1.3 分析方法

#### 1) 环丙沙星的 HPLC 分析条件

实验采用 Agilent 1200 高效液相色谱仪,其色谱条件为: EclipseXDB-C<sub>18</sub> 色谱柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相: 乙腈与 0.2% (体积分数) 甲酸水溶液(体积比 20 : 80); 流速 0.2 mL · min<sup>-1</sup>; 检测波长 λ = 277 nm; 进样量 10 μL; 柱温 30 °C。在此条件下, 环丙沙星的保留时间  $t_R$  = 9.588 min。

#### 2) AaRM 的表征

RM 和 AaRM 的表面形貌采用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(SEM)(日本电子株式会社)分析; 比表面积和孔径采用 Gold APP Instruments (金埃谱科技)V-Sorb 2800TP 比表面积和孔径分析仪测定; X射线衍射通过 XRD-7000(日本岛津)分析; 利用 X射线能谱仪(Oxford INCA)对 RM 和 AaRM 的成分进行定性和定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 响应面优化酸化赤泥的制备条件

#### 1) 优化模型的建立

前期查阅了相关文献<sup>[19,20]</sup>并进行了大量的单

因素实验,根据实验结果可知,在赤泥酸化过程中,影响最显著的三个因素是酸化时间、机械搅拌速率及RM的浓度,各因素的取值范围分别为6~12 h、100~300 r/min、5~15 g/L。将这三个影响因素记为A、B、C,每组实验得到的平衡吸附量记为Y,利用Design-Expert 10.0.7软件Box-Behnken Design (BBD)设计三因素三水平实验方案<sup>[21,22]</sup>。BBD实验设计及结果如表1所示。

表1 BBD实验设计及计算结果

Tab. 1 Experimental design and results of BBD

序号	A/ (h)	B/ (r/min)	C/ (g/L)	吸附量 Y/(mg/g)	
				实测值	预测值
1	12	300	10	4.21	4.22
2	6	300	10	4.25	4.25
3	9	200	10	4.16	4.08
4	9	100	15	4.14	4.15
5	9	200	10	4.38	4.48
6	9	300	5	4.25	4.25
7	9	100	5	4.37	4.42
8	12	100	10	4.19	4.25
9	9	300	15	4.17	4.10
10	6	200	15	4.13	4.16
11	9	200	10	4.40	4.38
12	9	200	10	4.13	4.21
13	6	100	10	4.84	4.79
14	12	200	5	4.41	4.38
15	12	200	15	4.50	4.40
16	6	200	5	4.25	4.25
17	9	200	10	4.25	4.25

由表1可知,在17组实验中响应面法(response surface methodology, RSM)模型预测的吸附量范围为4.08~4.79mg/g,所建立的回归方程为:

$$Y = 4.25 + 0.0034A - 0.072B - 0.11C - 0.018AB + 0.0007AC + 0.081BC - 0.17A^2 + 0.082B^2 + 0.19C^2 \quad (2)$$

对所建立的模型进行方差分析<sup>[23]</sup>,结果如表2所示。由表2可知,模型中B、C、BC、A<sup>2</sup>、C<sup>2</sup>参数的P<0.05(在95%的置信水平下,P<0.05则认为统计是显著的,P<0.0001则认为统计是非常显著的)<sup>[24]</sup>,说明搅拌速率、RM浓度、搅拌速率和RM浓度交互作用、搅拌速率以及RM浓度的平方效应对吸附量的影响具有显著性;其他参数的P>0.05,说明其他因素对吸附量的影响不显著。模型的F值为7.32,P=0.0078<0.05,说明模型具有显著的适应性。通过方差分析,失拟参数的F值为

4.31,P=0.0538>0.05,说明模型的失拟不显著,即模型显著。模型的决定系数R<sup>2</sup>=0.9039,说明有9.6%的数据不响应,模型的拟合程度很高;模型的信噪比为11.113(大于4视为合理),说明模型的可信度高,数据合理<sup>[25]</sup>。因此,该模型建立的方程式(式(2))能准确合理地反映赤泥酸化过程中各因素与吸附量之间的关系。

表2 RSM模型的方差分析

Tab. 2 Analysis of variance for RSM model

来源	平方和	自由度	均方差	F值	P值
模型	0.46	9	0.051	7.32	0.0078
A	9.053×10 <sup>-5</sup>	1	2.983×10 <sup>-4</sup>	0.26	0.9124
B	0.041	1	9.733×10 <sup>-3</sup>	8.46	0.0449
C	0.099	1	3.940×10 <sup>-3</sup>	3.43	0.0070
AB	1.277×10 <sup>-3</sup>	1	1.277×10 <sup>-3</sup>	0.18	0.6813
AC	2.041×10 <sup>-3</sup>	1	2.041×10 <sup>-3</sup>	0.03	0.9868
BC	0.026	1	9.335×10 <sup>-3</sup>	8.12	0.0443
A <sup>2</sup>	0.12	1	5.115×10 <sup>-3</sup>	4.45	0.0040
B <sup>2</sup>	0.029	1	1.463×10 <sup>-3</sup>	1.27	0.0825
C <sup>2</sup>	0.15	1	7.381×10 <sup>-3</sup>	6.42	0.0023
残差	0.049	7	1.150×10 <sup>-3</sup>		
失拟	0.049	3	2.070×10 <sup>-3</sup>	4.31	0.0538
误差	1.920×10 <sup>-11</sup>	4	4.8×10 <sup>-12</sup>		
总和	0.51	16			

2) 优化模型 RSM 的分析及验证

a) 残差的正态概率分布图

AaRM 吸附 CIP 的 RSM 模型的残差正态概率分布图,如图1所示。

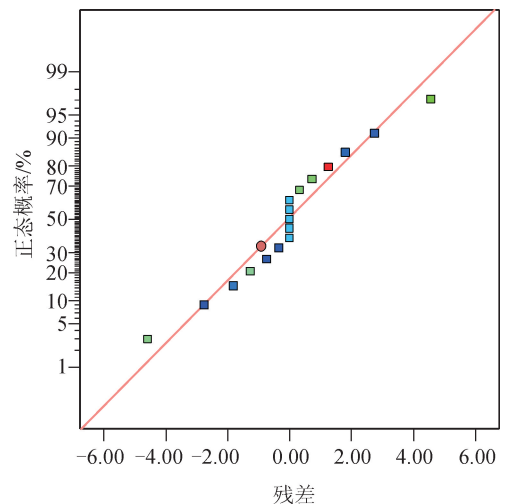


图1 AaRM 吸附 CIP 的残差正态概率分布图  
Fig. 1 Residual probability normal distribution of CIP adsorbed by AaRM

由图1可知,数据均匀分布在斜线的两侧且靠近斜线,说明残差符合正态分布,该模型置信水平高。

## b) 等高线图

响应面的等高线图可以反映两个因素之间相互作用的强度及其对因变量造成的影响,等高线呈椭圆状说明两因素之间的相互作用明显,越接近圆越不明显。三维响应面图可更直观地看出两因素对因变量的影响情况,可以很直观地找出最佳范围。二维等高线图是三维响应面图在底面的投影。图2为因素B搅拌速率和因素C赤泥浓度对吸附量Y的三维响应面图。

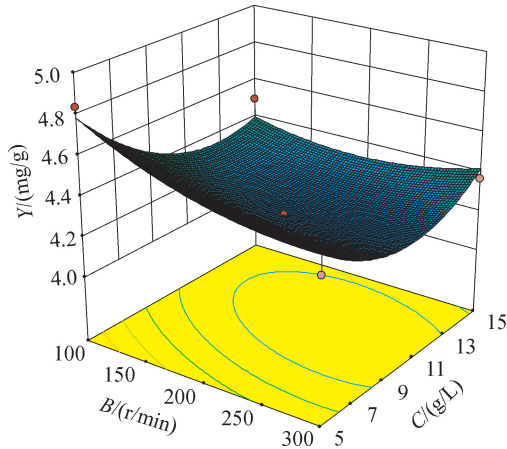


图2 因素B、C对Y的三维响应面图

Fig. 2 Three dimensional response surface diagram of factors B and C to Y

由图2可知,随着吸附量的增大,三维响应面图中的颜色逐渐由黄变红,红色区域吸附量最大。由图2底部图像可知,等高线呈椭圆状,说明搅拌速率与赤泥浓度两个因素之间的交互作用显著。当酸化时间为9 h、搅拌速率为100 r/min、赤泥的浓度为5 g/L时,赤泥吸附环丙沙星的量最大。

## c) 模型有效性验证

为了验证所建立的RSM模型对赤泥酸化过程预测的有效性,本文列举了8组实验,如表3所示,通过实测值与预测值对比,来验证模型预测的误差

及有效性。

表3 RSM模型有效性验证

Tab. 3 Validation of validity for RSM model

序号	A/(h)	B/(r/min)	C/(g/L)	实测值/(mg/g)	预测值/(mg/g)	差值/(mg/g)
1	7.5	275	15	4.107	4.139	0.032
2	8.0	300	15	4.329	4.354	0.025
3	8.5	100	15	4.411	4.429	0.018
4	9.5	300	15	4.499	4.544	0.045
5	10.0	300	15	4.208	4.253	-0.045
6	10.5	100	5	4.643	4.661	-0.018
7	11.0	100	5	4.522	4.548	-0.026
8	11.5	100	5	4.412	4.443	-0.031

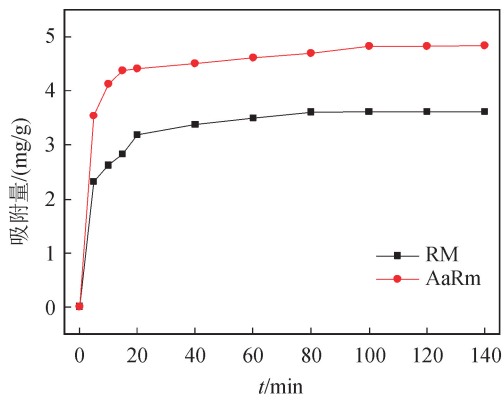
由表3可知,预测模型的决定系数为0.961,绝对平均误差为0.03 mg/g,误差率为1.44%,说明模型的有效性高,可以预测不同条件下酸化赤泥对环丙沙星的吸附性能。

## 3) 最佳酸化条件的确定

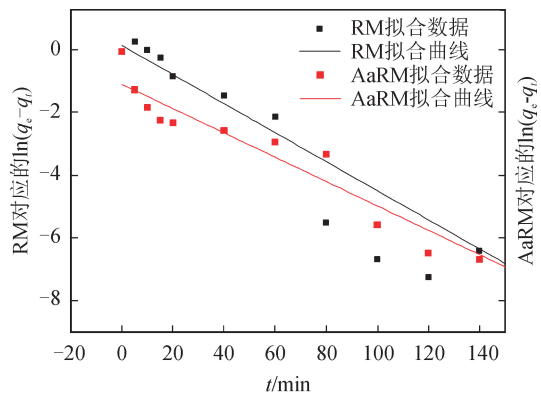
RSM模型确定的最佳酸化条件为:酸化时间为9.18 h,搅拌速率为100 r/min,赤泥的浓度为5 g/L,赤泥吸附环丙沙星的最大吸附量为4.79 mg/g。为了实验操作方便,本文将酸化时间设定为9 h。

## 2.2 RM和AaRM的吸附性能

45 °C下RM和AaRM对CIP的吸附结果如图3所示。由图3(a)可知,经过酸化后的赤泥对CIP的饱和吸附量 $q_e$ 由3.61 mg/g上升为4.84 mg/g,表现出对CIP更好的吸附性能;由图3(b)可知,RM和AaRM对CIP的吸附平衡时间分别为120 min和140 min。对吸附过程进行伪一级反应动力学方程拟合,RM和AaRM对应的一级反应速率常数分别为 $k_1 = 4.628 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.82631$ )、 $k_2 = 6.149 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0.92395$ )。



(a) RM和AaRM对CIP的吸附效果



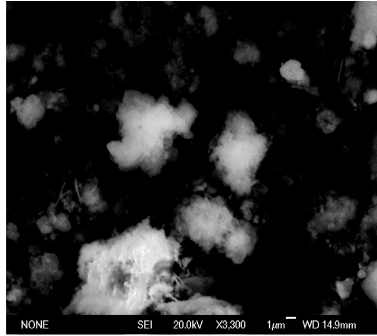
(b) RM和AaRM的伪一级反应动力学拟合曲线

图3 RM和AaRM对CIP的吸附效果及动力学拟合

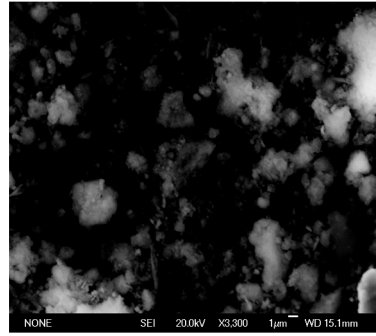
Fig. 3 Effect of adsorption and kinetic fitting by RM and AaRM on CIP

### 2.3 AaRM 的表征

由 2.2 节可知, AaRM 较 RM 具有较强的吸附活性, 这种差异可能是酸化导致赤泥内部结构和化学成分的改变引起的, 为了证明差异的存在, 从微观



(a) RM的扫描电镜图



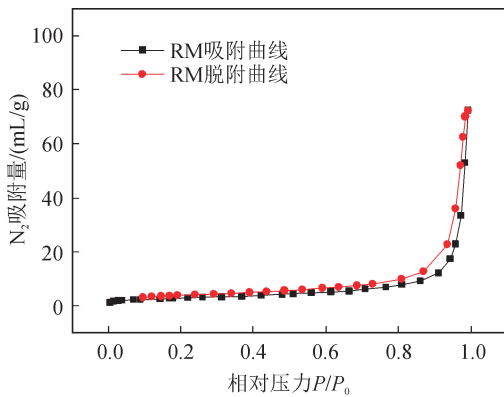
(b) AaRM的扫描电镜图

图 4 RM 和 AaRM 的扫描电镜图  
Fig. 4 SEM images of RM and AaRM

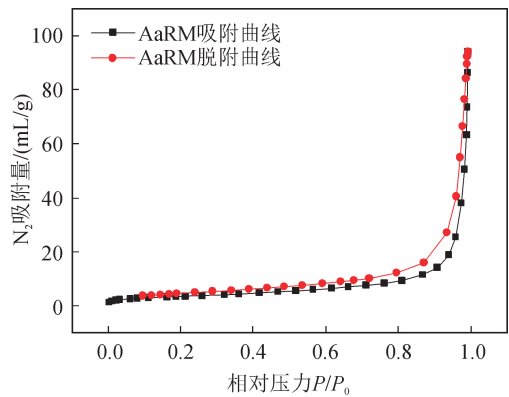
由图 4 可知, RM 的表面形貌呈现聚团现象, 粒径较大, 经过酸化的 AaRM 由大颗粒分解为小颗粒, 这可能是酸化使沉淀部分溶解导致的分散作用

引起的。

图 5 为 RM 和 AaRM 分别对 N<sub>2</sub> (液氮) 的吸附-脱附曲线。



(a) RM吸附-脱附曲线



(b) AaRM吸附-脱附曲线

图 5 RM 和 AaRM 的吸附-脱附曲线  
Fig. 5 Adsorption-desorption curves of RM and AaRM

由图 5 可知, RM 和 AaRM 对液氮的吸附-脱附等温线属于 III 型。赤泥进行酸化前后, 累积吸附量由 72.53 mL/g 增加到 94.17 mL/g。经 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算比表面积, 也由 10.96 m<sup>2</sup>/g 增加到 17.44 m<sup>2</sup>/g。

图 6 为 RM 和 AaRM 的孔结构分布图。由图 6 可知, RM 只有少量微孔和简单的孔道结构, 而 AaRM 不但有微孔, 还有较大介孔和宏孔 (小于 2 nm 微孔; 2~10 nm 较小介孔; 大于 10 nm 较大介孔和宏孔)<sup>[26]</sup>, 孔道结构较复杂, 并且在 150 nm 处出现峰值, 说明对赤泥进行酸化处理增加了孔道结构, 改变了赤泥原有的表面结构, AaRM 的平均孔径由 40.93 nm 增大为 45.41 nm。

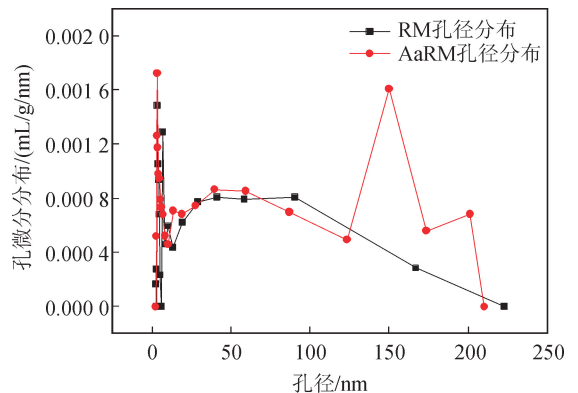


图 6 RM 和 AaRM 的孔径分布图  
Fig. 6 Pore size distribution curves of RM and AaRM

图 7 为 RM 和 AaRM 的 XRD 图。根据 EDX 分析 RM 和 AaRM 的组成, 如表 4 所示。

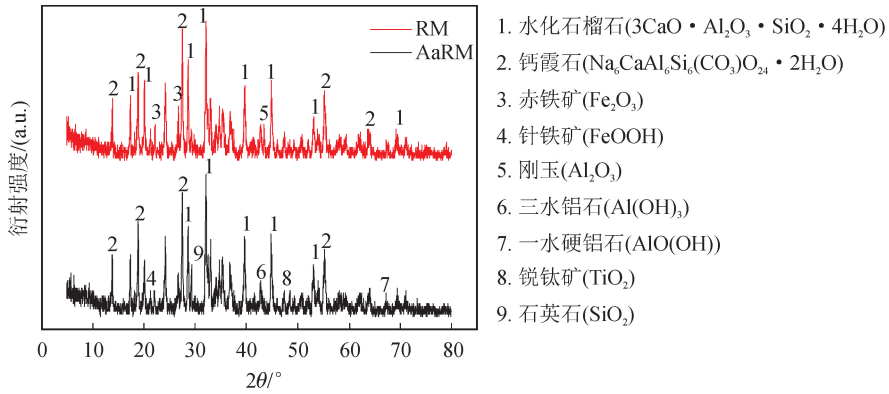


图7 RM和AaRM的XRD图

Fig. 7 XRD images of RM and AaRM

由图7可知, RM中对应的水化石榴石( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、钙霞石( $\text{Na}_6\text{CaAl}_6\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )和刚玉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )等特征峰出现了不同程度的减弱或消失, 而 AaRM 中的针铁矿( $\text{FeOOH}$ )、三水铝石( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )以及一水硬铝石( $\text{AlO}(\text{OH})$ )等特征峰增强。这是因为随着硫酸的加入, 溶液中  $\text{H}^+$  浓度增加, 有利于赤泥中的铁离子和铝离子的溶解、水解及聚合<sup>[27]</sup>。结合表4可知, 与 RM 相比, AaRM 中无定型的铁氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )的含量增大, 而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作为赤泥的有效活性物质对 CIP 的吸附作用增强, 这一研究结果与 Freire 等<sup>[28]</sup>基本一致。

表4 RM和AaRM的化学组成

Tab. 4 Chemical composition of RM and AaRM

元素	RM		AaRM	
	重量百分比/%	原子百分比/%	重量百分比/%	原子百分比/%
O	61.50	74.58	51.12	67.51
Na	8.07	6.82	2.17	2.30
Al	11.17	8.03	10.31	9.29
Si	7.91	5.47	10.88	9.42
K	0.68	0.34	3.18	1.98
Ca	6.97	3.38	1.87	1.13
Ti	1.65	0.67	1.43	0.72
Fe	2.05	0.71	19.04	7.65
合计	100	100	100	100

## 2.4 不同因素对 AaRM 吸附 CIP 的影响

### 1) AaRM 浓度对其吸附性能的影响

考察了 AaRM 浓度这一因素对 AaRM 吸附 CIP 的影响。在初始溶液 pH 值为 5.10, CIP 初始浓度为 30 mg/L, 吸附温度为 45 °C, 以 265 r/min

的速率振荡 140 min, AaRM 浓度分别为 3 g/L、4 g/L、5 g/L 时对 CIP 吸附的影响如图 8 所示。

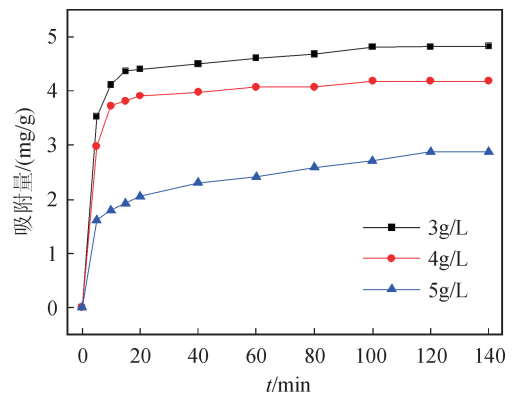


图8 AaRM不同浓度对CIP的吸附量的影响

Fig. 8 Effect of different concentrations of AaRM on the adsorption capacity of CIP

由图8可知, 当 AaRM 的浓度分别为 3 g/L、4 g/L、5 g/L 时, AaRM 对 CIP 的吸附量分别为 4.84 mg/g、4.19 mg/g、2.88 mg/g, 这说明 AaRM 的添加浓度与其吸附 CIP 的吸附量呈负相关。这主要是因为体系中 AaRM 的浓度增加, AaRM 中含有的金属离子增多, 金属离子对 AaRM 吸附 CIP 起到了抑制作用, 主要表现为改变了 AaRM 的表面性质<sup>[29]</sup>、与 CIP 竞争吸附点位、位阻现象。在后续的吸附实验中, 选择 AaRM 的添加浓度 3 g/L 作为吸附剂的最佳添加量。

### 2) 温度对吸附性能的影响

考察了吸附温度这一因素对 AaRM 吸附 CIP 的影响。在初始溶液 pH 值为 5.10, AaRM 的添加浓度为 3 g/L, CIP 的初始浓度为 30 mg/L, 分别在 25 °C、35 °C、45 °C 恒温中, 以 265 r/min 的速率振荡 140 min, 其影响如图 9 所示。吸附热力学通过系统的焓变  $\Delta H^\circ$ 、熵变  $\Delta S^\circ$  和吉布斯自由能变化  $\Delta G^\circ$  来进行研究, 这三者的关系通过范特霍夫方程

计算,结果如表 5 所示。

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

式中,  $K_L$  是 Langmuir 吸附平衡系数;  $R$  为常数,  $J/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  为吸附温度,  $\text{K}$ ;  $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$  的值可以根据  $\ln K_L$  对  $1/T$  的斜率和截距求得。

由图 9 和表 5 可知,在不同温度下,吉布斯自由能  $\Delta G^0$  均为负值,这说明 AaRM 吸附 CIP 的过程是自发进行的,随着温度升高  $|\Delta G^0|$  增大,吸附剂的吸附性能增大;  $\Delta H^0 > 0$ ,说明吸附过程为吸热反应。

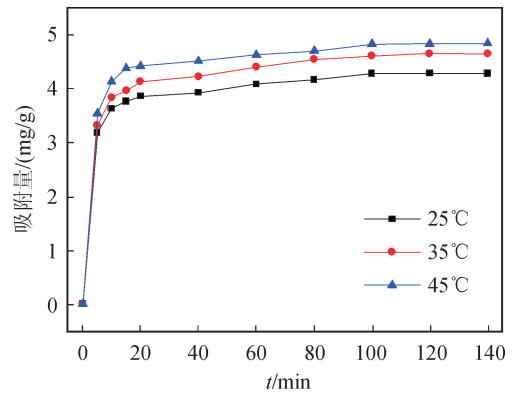


图 9 不同温度对 AaRM 吸附 CIP 的影响

Fig. 9 Effect of temperatures on adsorption of CIP by AaRM

表 5 AaRM 吸附 CIP 的热力学参数

Tab. 5 Thermodynamic parameters for CIP adsorption onto AaRM

吸附温度 $T/\text{K}$	拟合方程式	$\Delta H^0 /(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0 /(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G^0 /(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$R^2$
298				-82.131	0.999 90
308	$Y = -833.439 43X + 5.087 55$	100.245 3	0.612	-88.251	0.999 92
318				-94.371	0.999 85

### 3) pH 值对吸附性能的影响

考察了 pH 值对 AaRM 吸附 CIP 的影响。AaRM 的添加浓度为 3 g/L, CIP 的初始浓度为

30 mg/L,用 1.0 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 分别为 3,5,7,9,11,在 45 °C 恒温中,以 265 r/min 的速率振荡 140 min,其影响结果如图 10 所示。

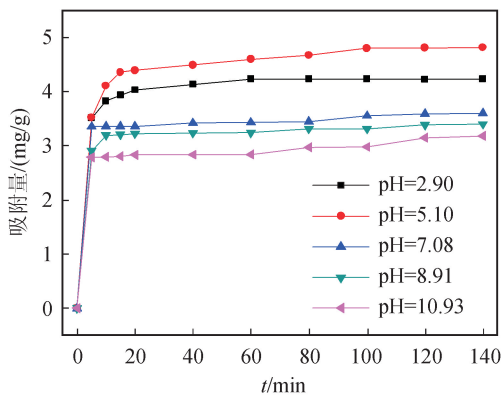
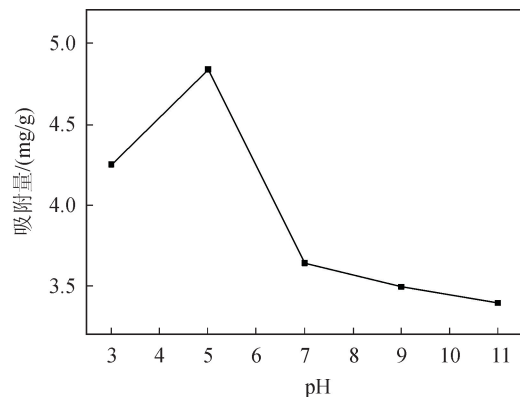


图 10 不同 pH 对 AaRM 吸附 CIP 的影响

Fig. 10 Effect of different pH on adsorption of CIP by AaRM

由图 10 可知,随着反应体系 pH 值升高, AaRM 对 CIP 的吸附量先升后降, pH 值为 5.10 时,体系的吸附量最大。这是因为在不同的 pH 环境下, CIP 的解离形态不同。当反应体系 pH 值过低时,一方面 CIP 的存在形式为  $\text{H}_4\text{CIP}^{3+}$ , 相较于  $\text{H}_3\text{CIP}^{2+}$  离子,  $\text{H}_4\text{CIP}^{3+}$  的化学活性较弱,不利于与 AaRM 中的活性物质发生吸附作用,因而 CIP 的吸附量较低;另一方面,在 pH 小于 5 时,溶液中过多氢离子与 CIP 竞争 AaRM 的吸附位点,导致 CIP 的吸附量降低<sup>[30]</sup>。当反应体系 pH 值偏碱性时, AaRM 中的金属离子发生化学沉淀,从而降低了



AaRM 的活性,因此对 CIP 的吸附量降低。

## 3 结论

1) 采用 BBD 建立的 RSM 模型准确合理地反映了赤泥酸化过程中各因素与吸附量之间的关系;当酸化时间为 9.18 h、搅拌速率为 100 r/min、赤泥的浓度为 5 g/L, RSM 预测出 CIP 的最大吸附量为 4.79 mg/g。

2) 与 RM 对 CIP 的吸附量 3.61 mg/g 相比, AaRM 对 CIP 的吸附量为 4.84 mg/g,其吸附性能增大了 33.89%。

3) 与RM相比,AaRM的比表面积由  $10.96 \text{ m}^2/\text{g}$  增加到  $17.44 \text{ m}^2/\text{g}$ ,内部平均孔径由  $40.93 \text{ nm}$  增大为  $45.41 \text{ nm}$ ,因此有效增强了AaRM对CIP的吸附性能。

4) 所制备的AaRM在浓度为  $3\text{g/L}$ 、CIP初始浓度为  $30 \text{ mg/L}$ 、溶液pH值为5.10,吸附温度为  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 、振荡速率为  $265 \text{ r/min}$ 时,AaRM对CIP的吸附效果最佳,可达到  $4.84 \text{ mg/g}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] LOPEZ-GARCIA M, MARTINEZ-CABANAS M, VILARINO 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.
- [3] GU H N, WANG N, LIU S R. Radiological restrictions of using red mud as building material additive[J]. *Waste Management & Research*, 2012, 30(9): 961-965.
- [4] ZHU X B, LI W, TANG S, et al. Selective recovery of vanadium and scandium by ion exchange with D201 and solvent extraction using P507 from hydrochloric acid leaching solution of red mud[J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 365-372.
- [5] URIK M, BUJDOS M, MILOVA-ZIAKOVA B, et al. Aluminium leaching from red mud by filamentous fungi [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2015, 152(SI): 154-159.
- [6] 燕希敏,苗鹏,常国璋,等. Fe/赤泥催化水蒸气气化煤焦的反应性与微结构特性[J]. *化工进展*, 2018, 37(5): 1753-1759.  
YAN Ximin, MIAO Peng, CHANG Guozhang, et al. Characteristics of microstructures and reactivities during steam gasification of coal char catalyzed by red mud[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(5):1753-1759.
- [7] 康雅凝,李华楠,徐冰冰,等. 酸活化赤泥催化臭氧氧化降解水中硝基苯的效能研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(5):1790-1796.  
KANG Yaning, LI Huanan, XU Bingbing, et al. Catalytic ozonation of nitrobenzene in water by acidification-activated red mud[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(5):1790-1796.
- [8] YE J, CONG X N, ZHANG P Y, et al. Interaction between phosphate and acid-activated neutralized red mud during adsorption process[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 128-134.
- [9] WANG Y, YU Y, LI H Y, et al. Comparison study of phosphorus adsorption on different waste solids: fly ash, red mud and ferric-alum water treatment residues [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 50: 79-86.
- [10] 曾佳佳,王东波,冯庆革,等. 改性赤泥吸附废水中Cr(VI)的研究[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(3):673-678.  
ZENG Jiajia, WANG Dongbo, FENG Qingge, et al. Adsorption of hexavalent chromium by using modified red mud[J]. *Journal of Guangxi University(Nat Sci Ed)*, 2013, 38(3):673-678.
- [11] 黄凯,李一飞,焦树强,等. 柠檬酸活化赤泥对亚甲基蓝染料废水的吸附净化作用[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(12):3182-3188.  
HUANG Kai, LI Yifei, JIAO Shuqiang, et al. Adsorptive removal of methylene blue dye wastewater from aqueous solution using citric acid activated red mud[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(12):3182-3188.
- [12] 牛梓璇,马冠群,陈悦,等. 铝业废渣赤泥对水中磷的去除性能研究[J]. *广州化工*, 2016, 44(7):150-152,159.  
NIU Zixuan, MA Guanqun, CHEN Yue, et al. Research on the phosphate removal property of residue from alumina industry using red mud[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(7):150-152,159.
- [13] LI C, CHEN J, WANG J H, et al. Occurrence of antibiotics in soils and manures from greenhouse vegetable production bases of Beijing, China and an associated risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 521(1): 101-107.
- [14] ZHANG H, DU M M, JIANG H Y, et al. Occurrence, seasonal variation and removal efficiency of antibiotics and their metabolites in wastewater treatment plants, Jiulongjiang River basin, south China[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2015, 17(1): 225-234.
- [15] LIU X, STEELE J C, MENG X Z. Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: a review[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223, 161-169.
- [16] DOORSLAER X V, DEWULF J, LANGENHOVE H V, et al. Fluoroquinolone antibiotics: an emerging class of environmental micropollutants[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 500:250-269.
- [17] GU X Y, TAN Y Y, TONG F, et al. Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic cipro-



- floxacin and Cu(II) and onto goethite surfaces[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269:113-120.
- [18] NI F, HE J S, WANG Y B, et al. Preparation and characterization of a cost-effective red mud/polyaluminum chloride composite coagulant for enhanced phosphate removal from aqueous solutions[J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, 6: 158-165.
- [19] MORADI M, FAZLZADEHDAVIL M, PIRSAHEB M, et al. Response surface methodology (RSM) and its application for optimization of ammonium ions removal from aqueous solutions by pumice as a natural and low cost adsorbent[J]. Archives of Environmental Protection, 2016, 42(2):33-43.
- [20] KARIMI M, MILANI S A, ABOLGASHEMI H. Kinetic and isotherm analyses for thorium (IV) adsorptive removal from aqueous solutions by modified magnetite nanoparticle using response surface methodology (RSM)[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 479: 174-183.
- [21] 余晓皎,唐喜颜,李举,等. Al/CTMAB复合改性膨润土的制备及对苯酚和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附性能[J]. 西安理工大学学报, 2017,33(2):152-158.
- YU Xiaojiao, TANG Xiyan, LI Ju, et al. Preparation and adsorption performance of Al/CTMAB composite modified bentonite for phenol and copper ions [J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2017, 33 (2):152-158.
- [22] 陈克克,强毅. 响应面法优化超声波辅助黄精多酚的提取及其抗菌活性[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2018,46(1): 91-96.
- CHEN Keke, QIANG Yi. Optimization of ultrasonic assisted extraction of polyphenols from *Polygonatum sibiricum* Red. using response surface methodology and its antibacterial activity[J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2018, 46 (1):91-96.
- [23] KAYNAR U H, SABIKOGLU I, KAYNAR S C, et al. Modeling of thorium (IV) ions adsorption onto a novel adsorbent material silicon dioxide nano-balls using response surface methodology[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2016, 115:280-288.
- [24] 王亚军,王进喜. 响应面法优化腐殖酸去除水中重金属铬的吸附条件及热力学研究[J]. 环境化学, 2013,32 (12):2282-2289.
- WANG Yajun, WANG Jinxi. Response surface methodology to optimize adsorption condition and thermodynamic studies of Cr(VI) from aqueous solutions onto humic acid[J]. Environmental Chemistry, 2013,32 (12):2282-2289.
- [25] 王雅辉,邹雪刚,舒冉君,等. 胡敏素对 Pb<sup>2+</sup> 吸附的响应面优化及机理[J]. 中国环境科学, 2017, 37(5): 1814-1822.
- WANG Yahui, ZOU Xuegang, SHU Ranjun, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions by humin: optimization and mechanism[J]. China Environmental Science, 2017, 37(5):1814-1822.
- [26] 李勃,陈方文,肖佃师,等. 颗粒粒径对低温氮吸附实验的影响:以五峰组—龙马溪组海相含气页岩为例[J]. 中国矿业大学学报, 2019,48(2):395-404.
- LI Bo, CHEN Fangwen, XIAO Dianshi, et al. Effect of particle size on the experiment of low temperature nitrogen adsorption: a case study of marine gas shale in Wufeng-Longmaxi formation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2019, 48(2): 395-404.
- [27] ZHAO Y, ZHANG L Y, NI F, et al. Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal[J]. Desalination, 2011, 273(2-3): 414-420.
- [28] FREIRE T S S, CLARK M W, COMARMOND M J, et al. Electroacoustic isoelectric point determinations of bauxite refinery residues: different neutralisation techniques and minor mineral effects[J]. Langmuir, 2012, 28(32): 11811-11820.
- [29] PEI Z G, YANG S, LI L Y, et al. Effects of copper and aluminum on the adsorption of sulfathiazole and tylosin on peat and soil[J]. Environmental Pollution, 2014, 184(SD):579-585.
- [30] SAHA S, SARKAR P. Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 227:68-78.

(责任编辑 周 蓓)