

NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ METYLEN XANH BẰNG SẢN PHẨM THẢI TỪ NGÀNH CÔNG NGHIỆP NHÔM – BÙN ĐỎ

Nguyễn Quốc Hoà⁽¹⁾, Lê Hồng Thắm⁽¹⁾, Trần Phi Hùng⁽¹⁾, Trần Thị Thuỳ Trang⁽¹⁾, Nguyễn Thị Quế⁽¹⁾, Phạm Đình Dũ⁽¹⁾, Hoàng Bắc⁽²⁾

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một, (2) Trường THCS IaLy - ChưPăh - GiaLai

TÓM TẮT

Bài báo này nghiên cứu quá trình hấp phụ metylen xanh (kí hiệu: MX) bằng bùn đỏ ban đầu (kí hiệu BDL), bùn đỏ đã được xử lý bằng axit (kí hiệu: BDA) và bùn đỏ được xử lý kết hợp bằng axit/nhiệt (kí hiệu là BDA500 và BDA700). Một số đặc trưng của bùn đỏ như pH, thành phần khoáng và kích thước hạt cũng được trình bày. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến quá trình hấp phụ đã được khảo sát. Kết quả cho thấy rằng các mẫu bùn đỏ có khả năng hấp phụ MX tại giá trị pH = 11, trong đó mẫu BDA có khả năng hấp phụ cao nhất. Ngoài ra, mẫu BDA700 cũng có khả năng hấp phụ MX tại các giá trị pH thấp hơn. Các mô hình đẳng nhiệt dạng tuyến tính của Langmuir và Freundlich đã được áp dụng để phân tích dữ liệu thực nghiệm. Kết quả cho thấy rằng mô hình Freundlich mô tả phù hợp quá trình hấp phụ MX trên bùn đỏ. Giá trị dung lượng hấp phụ cực đại của mẫu BDA là 2,25 (mg/g) và của mẫu BDA700 là 0,44 (mg/g).

Từ khoá: bùn đỏ, bauxite, metylen xanh, hấp phụ

*

1. Mở đầu

Sự ô nhiễm do các loại phẩm nhuộm trong công nghiệp trở thành vấn đề môi trường và vệ sinh nghiêm trọng trong những năm gần đây. Việc sử dụng rộng rãi các loại phẩm nhuộm và các sản phẩm của chúng sẽ gây ra ô nhiễm nguồn nước ảnh hưởng tới môi trường và con người [1]. Có nhiều loại phẩm nhuộm được thải ra ngoài môi trường từ nước thải của các nhà máy dệt may, giấy, cao su, nhựa, da, mỹ phẩm, dược phẩm và các ngành công nghiệp thực phẩm. Các loại phẩm nhuộm này khi đi vào nguồn nước như sông, hồ,... với một nồng độ rất thấp cũng làm cho nguồn nước có màu gây cản trở sự hấp thụ oxy và ánh sáng mặt trời đối với các loại thủy sinh vật trong

nước. Đối với con người, phẩm nhuộm có thể gây ra các bệnh về da, đường hô hấp, phổi. Ngoài ra, một số loại phẩm nhuộm hoặc dạng thứ cấp của chúng rất độc hại có thể gây ung thư (như phẩm nhuộm Benzidin, Sudan [2]).

Các phương pháp hoá lý truyền thống để xử lý phẩm nhuộm có trong nước thải như đông tụ/kết bông [3], oxi hoá hoặc ozon hoá [4] và hấp phụ [5]...

Bùn đỏ là một thuật ngữ được sử dụng phổ biến để chỉ một loại sản phẩm thải rắn được hình thành trong suốt quá trình tinh luyện nhôm từ quặng bauxite. Trong những năm gần đây, bùn đỏ được xem là một vật liệu mới để xử lý nước thải ô nhiễm [6]. Trên thế giới, có nhiều công trình nghiên

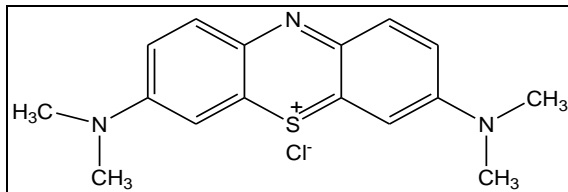
cứu sử dụng bùn đỏ làm chất hấp phụ để xử lý nước bị ô nhiễm [6, 7, 8]. Tuy nhiên, ở Việt Nam hầu như chưa có công trình nào đánh giá về khả năng hấp phụ của nó.

Trong bài báo này, bùn đỏ ban đầu và bùn đỏ đã xử lý với axit/nhiệt được sử dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ metylen xanh trong dung dịch nước. Một số đặc trưng hoá lý của bùn đỏ và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như pH ban đầu, nồng độ của dung dịch metylen xanh đã được khảo sát.

2. Vật liệu, phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Bùn đỏ được cung cấp bởi nhà máy alumina Tân Rai (Bảo Lâm, Lâm Đồng). Các hoá chất metylen xanh (kí hiệu: MX), HCl và NaOH (QuangZou, Trung Quốc) được sử dụng trong nghiên cứu này.



Hình 1. Công thức cấu tạo của metylen xanh

Ban đầu, bùn đỏ được sấy khô ở 105°C và rây thành hạt nhỏ ta thu được bột bùn đỏ Lâm Đồng (kí hiệu: BDL). Sau đó, bột bùn đỏ được xử lý bằng cách rửa 2 lần với axit HCl (0,1 mol/L) trong 4 giờ với tỉ lệ 1:25 (g/mL) (khối lượng bùn đỏ/thể tích dung dịch), cuối cùng bùn đỏ được rửa với nước cất và sấy ở 105°C ta thu được bùn đỏ đã được axit hoá (kí hiệu: BĐA). Mẫu BĐA được hoạt hoá bằng cách nung ở nhiệt độ 500°C và 700°C trong 4 giờ, các mẫu thu được kí hiệu tương ứng là BĐA500 và BĐA700.

Thành phần khoáng và pha tinh thể của các mẫu bùn đỏ được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được

ghi bằng máy 8D Advance Bruker (Đức) dùng tia bức xạ CuK_α ở vùng quét góc 2θ từ 10 – 70°. Hình thái và kích thước hạt của bùn đỏ được quan sát bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM, EMLab-NIHE).

2.2. Xác định pH của bùn đỏ

Giá trị pH của bùn đỏ được đo lường theo phương pháp được mô tả trong tài liệu [7]. Đầu tiên bột bùn đỏ được khuấy mạnh với nước cất trong 5 phút, sau đó để lắng trong 15 phút rồi tiến hành đo pH. Giá trị pH của bùn đỏ được đo ở các tỉ lệ rắn/dung dịch khác nhau từ 1:1 đến 1:200 (5 – 1000 g/L).

2.3. Nghiên cứu hấp phụ MX bằng bùn đỏ

Quá trình hấp phụ MX bằng bùn đỏ được tiến hành trong bình cầu hai cổ (dung tích 250 mL) có gắn sinh hàn hồi lưu và đặt trên máy khuấy từ điều nhiệt (Heidolph MR Hei-Tec, Đức). Các dung dịch MX với nồng độ và pH ban đầu xác định (giá trị pH của dung dịch được điều chỉnh bằng HCl 0,1 M hay NaOH 0,1 M) được thêm vào một lượng bùn đỏ với tỉ lệ 6 g/L, sau đó tiến hành khuấy từ với tốc độ 500 vòng/phút trong 3 giờ ở nhiệt độ 30°C. Cuối cùng dung dịch được li tâm (3000 vòng/phút, 10 phút) để loại bỏ chất hấp phụ, nồng độ của dung dịch MX được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UVmini-1240 (Shimadzu, Nhật) tại bước sóng λ = 670 nm.

Dung lượng hấp phụ cân bằng, q_e (mg phẩm nhuộm/g chất hấp phụ), được tính theo công thức:

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

Hiệu suất hấp phụ ($H\%$) được tính theo công thức:

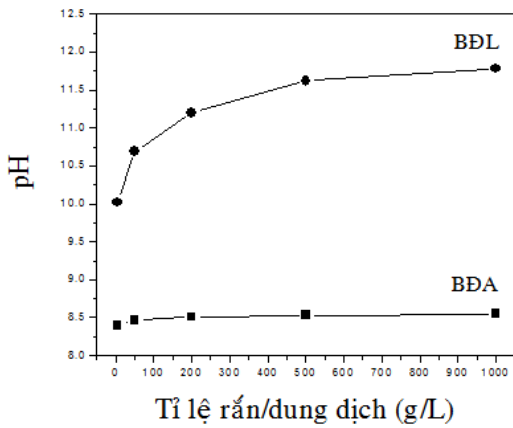
$$H\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} 100\% \quad (2)$$

Trong đó: C_o và C_e (mg/L) là nồng độ dung dịch MX ở thời điểm ban đầu và thời điểm cân bằng; V (L) là thể tích của dung dịch và m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng hoá lý của bùn đỏ

Hình 2 trình bày giá trị pH của bùn đỏ Lâm Đồng ban đầu và sau khi đã axit hoá ở các tỉ lệ rắn/dung dịch khác nhau. Ta thấy giá

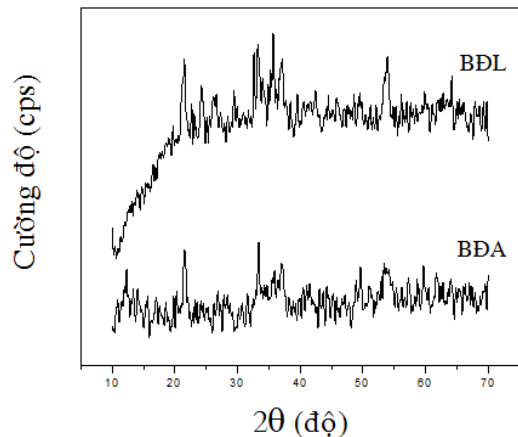


Hình 2. Giá trị pH của BDL và BDA ở các tỉ lệ rắn/dung dịch khác nhau

Việc axit hoá làm cho pH của mẫu BDA giảm đáng kể và gần như không thay đổi ở các tỉ lệ rắn/dung dịch nằm trong khoảng từ 5 g/L đến 1000 g/L với giá trị pH trung bình là 8,49 (sai số chuẩn SE = 0,03).

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của bùn đỏ được chỉ ra ở hình 3. Các pha khoáng xác định được trong bùn đỏ Lâm Đồng (mẫu BDL) là hematite (Fe_2O_3), sắt titan oxit (Fe_2TiO_5), goethite ($FeO(OH)$) và silic oxit (SiO_2); trong mẫu BDA là hematite (Fe_2O_3) và cristobalite (SiO_2). So sánh thành phần khoáng của bùn đỏ Lâm Đồng với một số bùn đỏ khác trên thế giới cho thấy có sự khác nhau (xem bảng 1), sự khác nhau này có lẽ là do nguồn quặng bauxite khác nhau. Bảng 1 cũng cho thấy bùn đỏ Lâm Đồng chứa các khoáng chất của sắt là

trị pH của mẫu BDL nằm trong khoảng 10,02 – 11,78 ở các tỉ lệ rắn/dung dịch khác nhau từ 5 g/L đến 1000 g/L. pH tăng khi tỉ lệ rắn/dung dịch tăng và thay đổi không đáng kể ở tỉ lệ >1:2 (500 g/L). Kết quả này cho thấy giá trị pH của bùn đỏ Lâm Đồng cũng tương đồng với các mẫu bùn đỏ khác trên thế giới. Giá trị pH của các mẫu bùn đỏ khác nhau thường nằm trong khoảng 10 – 12,5 [7].



Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu BDL và BDA

chủ yếu, các khoáng chất của nhôm hầu như không phát hiện được. Điều này chứng tỏ qui trình tinh luyện nhôm ở nhà máy alumina Tân Rai rất hiệu quả, các khoáng chất của nhôm đã được phân tách gần như hoàn toàn.

Hình 3 cho thấy hình dạng pic của các pha tinh thể rất sắc nét nhưng cường độ nhiễu xạ thấp. Điều này có lẽ là do kích thước hạt của bùn đỏ quá nhỏ. Hình dạng và kích thước hạt của bùn đỏ được quan sát bằng TEM (hình 4) cho thấy bùn đỏ ban đầu và bùn đỏ đã được axit hoá có các hạt với hình dạng khác nhau, kích thước các hạt cỡ vài chục nm và các hạt tạo với nhau thành từng cụm chừng 100 nm.

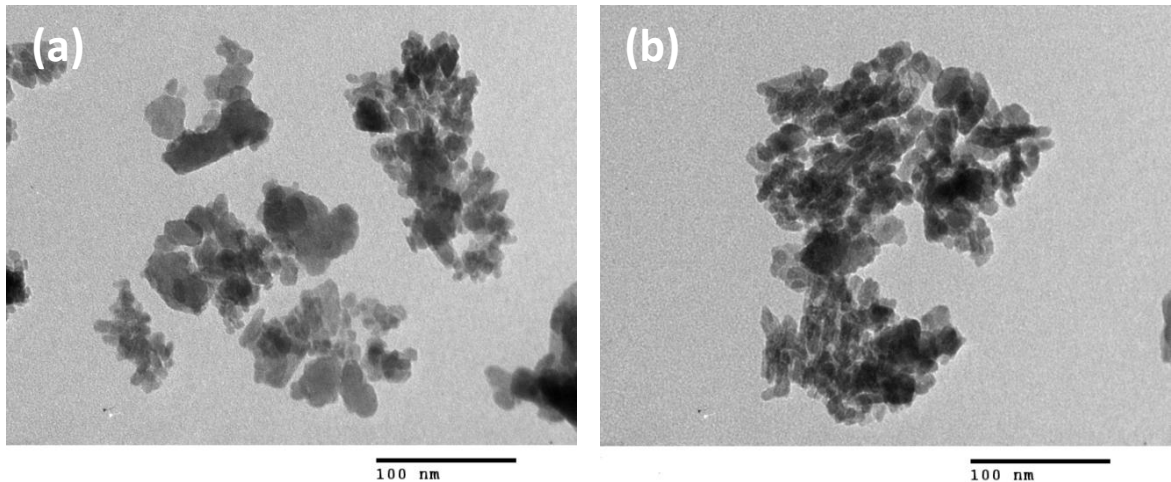
Việc nung ở nhiệt độ cao (ở 500 và 700°C) làm cho các hạt bùn đỏ kết tinh lại,

do đó mẫu BĐA500 và BĐA700 có các pic nhiều xạ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể rất rõ ràng (hình 5). Kết quả phân tích XRD của mẫu BĐA500 và BĐA700 cho thấy chỉ

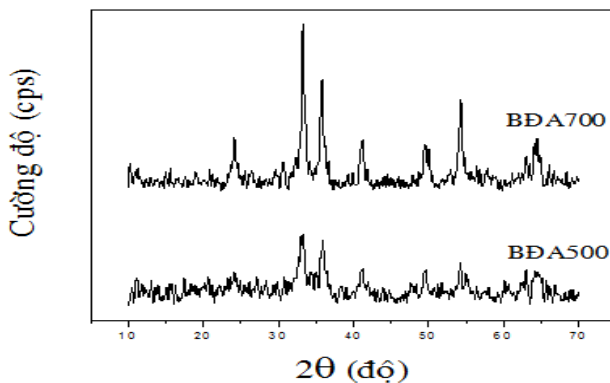
có pha tinh thể hematite trong mẫu, điều đó cũng chứng tỏ thành phần khoáng chủ yếu của bùn đỏ Lâm Đồng là sắt.

Bảng 1. So sánh thành phần khoáng của bùn đỏ Lâm Đồng (Việt Nam) và một số bùn đỏ khác trên thế giới (sự có mặt được đánh bằng dấu “x”)

Thành phần khoáng	Bùn đỏ Lâm Đồng (Việt Nam)	Zvornik (Eastern Bosnia) [7]	AICOA (Australia) [9]	Aughinish (Ireland) [10]
Hematite (Fe ₂ O ₃)	x	x	x	x
Sắt titan oxit (Fe ₂ TiO ₅)	x			
Goethite (FeO(OH))	x		x	x
Silic oxit (SiO ₂)	x			
Gibbsite và bayerite (Al(OH) ₃)		x		x
Quartz (SiO ₂)		x	x	x
Sodalite (Na ₈ Si ₆ Al ₆ O ₂₄ Cl ₂)		x	x	x
Calcite (CaCO ₃)		x		
Anatasa và rutilite (TiO ₂)		x		x
Cancrinite (Na ₆ Ca ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃) ₂)			x	
Perovskite (CaTiO ₃)				x
Boehmite (AlO(OH))				x
Calcium alumina silicate (Ca ₂ Al ₂ (SiO ₄)(OH) ₆)				x



Hình 4. Ảnh TEM của mẫu BDL (a) và BDA (b)



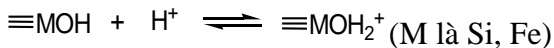
Hình 5. Giản đồ XRD của mẫu BDA500 và BDA700

3.2. Quá trình hấp phụ metylen xanh bằng bùn đỏ

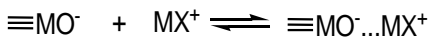
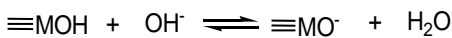
3.2.1. Ảnh hưởng của pH ban đầu

pH của dung dịch là một trong những thông số quan trọng nhất ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ. Hình 6 trình bày ảnh hưởng của pH (pH ban đầu của dung dịch MX trong khoảng 3 – 11) đến hiệu suất hấp phụ MX trên bùn đỏ. Hình 6 cho thấy các mẫu BDL, BDA và BDA500 hầu như không hấp phụ MX trong khoảng pH = 3 – 9; trong khoảng pH = 5 – 9 mẫu BDA700 có hấp phụ MX nhưng hiệu suất thấp; tại pH = 11 hiệu suất hấp phụ MX của cả 4 mẫu đều cao. Kết quả này có thể được giải thích như sau:

– Trong môi trường axit, tích điện dương được tăng cường trên bề mặt của các oxit của chất hấp phụ và do đó xảy ra tương tác đẩy với các cation của MX, quá trình hấp phụ không xảy ra:

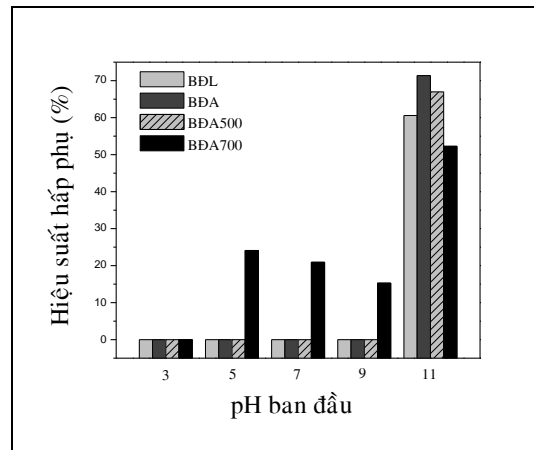


– Trong môi trường bazơ, tại pH cao hơn giá trị pH đẳng điện của chất hấp phụ (pH_{pzc}), bề mặt của chất hấp phụ tích điện âm và do đó xảy ra tương tác hút với các cation MX, quá trình hấp phụ xảy ra:



Giá trị pH_{pzc} của bùn đỏ thường vào khoảng 8,5 [11]. Ở đây, tại pH = 9 quá trình hấp phụ hầu như cũng không xảy ra, vấn đề này cần được nghiên cứu sâu hơn. Tại pH = 11, hiệu suất hấp phụ của mẫu BDA cao hơn mẫu BDL, điều này có thể được giải thích là do diện tích bề mặt của chất hấp phụ được tăng lên khi tiến hành hoạt hoá bùn đỏ bằng axit [12]; hiệu suất hấp phụ của mẫu BDA500 và BDA700 thấp hơn có thể được giải thích là do việc nung ở nhiệt độ cao làm giảm các nhóm

hydroxyl bề mặt nên quá trình tích điện âm bề mặt xảy ra khó khăn hơn, hơn nữa diện tích bề mặt giảm khi nung [12] cũng làm hiệu suất hấp phụ thấp hơn. Việc nung ở nhiệt độ cao cũng làm xuất hiện các tâm hoạt hoá nên mẫu BDA700 có khả năng hấp phụ MX ở pH thấp (pH = 5 – 9). Trong các phần tiếp theo quá trình hấp phụ MX được thực hiện tại pH = 11 đối với mẫu BDA và pH = 5 đối với mẫu BDA700.



Hình 6. Ảnh hưởng của pH ban đầu đến hiệu suất hấp phụ metylen xanh trên bùn đỏ (liều lượng chất hấp phụ 6 g/L, nồng độ của MX 4 mg/L, nhiệt độ 30°C)

3.2.2. Đẳng nhiệt hấp phụ

Mô hình đẳng nhiệt được áp dụng rộng rãi nhất cho các quá trình hấp phụ là mô hình Langmuir và Freundlich. Ở đây, dạng tuyến tính của hai mô hình đẳng nhiệt này được sử dụng để phân tích dữ liệu đẳng nhiệt hấp phụ MX trên bùn đỏ.

Dạng tuyến tính được sử dụng phổ biến của mô hình Langmuir là [11]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

Trong đó: q_e - dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); C_e - nồng độ của chất bị hấp phụ trong dung dịch lúc cân bằng (mg/L); q_m - dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp (mg/g); K_L - hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg).

Hồi qui các giá trị thực nghiệm $C_e/q_e \div C_e$, từ giá trị đoạn cắt với trục tung và độ dốc của đường thẳng hồi qui ta tính được các tham số của mô hình Langmuir.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich có dạng tuyến tính là [11]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Ở đây, n là hệ số dị thể và K_F là hằng số Freundlich ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$). n và K_F phụ thuộc nhiệt độ. n có thể xem là thông số đặc trưng cho hệ dị thể.

Từ những dữ liệu thu được về dung lượng hấp phụ cân bằng của quá trình hấp phụ MX trên bùn đỏ ở các nồng độ ban đầu

của dung dịch MX khác nhau, ta xây dựng đồ thị $\ln q_e \div \ln C_e$; từ phương trình đường thẳng hồi qui tuyến tính ta xác định được các tham số của mô hình Freundlich.

Các tham số q_m , K_L (đẳng nhiệt Langmuir), n , K_F (đẳng nhiệt Freundlich) xác định theo phương pháp tuyến tính được chỉ ra ở hình 7, hình 8 và bảng 2. Từ bảng 2 ta thấy hệ số tương quan (R^2) của mô hình Freundlich có giá trị cao hơn mô hình Langmuir, hơn nữa các tham số xác định theo mô hình Langmuir có giá trị âm, chứng tỏ mô hình đẳng nhiệt Freundlich mô tả thích hợp quá trình hấp phụ MX trên bùn đỏ hơn mô hình Langmuir.

Bảng 2. Các tham số đẳng nhiệt dạng tuyến tính phù hợp với dữ liệu hấp phụ

Chất hấp phụ	Mô hình	q_m	K_L	n	K_F	R^2
BĐA	Langmuir	(-)	(-)	-	-	0,208
	Freundlich	-	-	0,540	0,414	0,729
BĐA700	Langmuir	(-)	(-)	-	-	0,581
	Freundlich	-	-	0,514	0,025	0,960

(-): Giá trị âm; -: Không xác định.

Theo Halsey [13], dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Freundlich được xác định dựa vào phương trình:

$$q_{max} = K_F C_o^{1/n} \quad (5)$$

Ở đây, C_o là nồng độ ban đầu của dung dịch phẩm nhuộm (mg/L) và q_{max} là dung lượng hấp phụ cực đại Freundlich (mg/g).

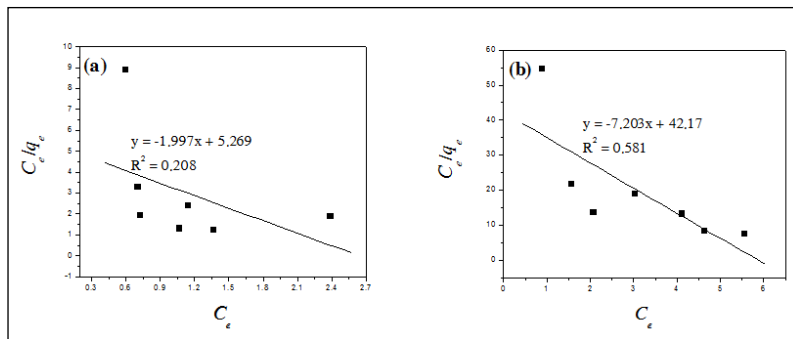
Kết quả thực hiện ở nồng độ ban đầu $C_o = 4 \text{ mg/L} = \text{const}$ với lượng chất

hấp phụ thay đổi 4 – 10 g/L được trình bày ở hình 9. Từ phương trình đường thẳng hồi qui ta xác định được n và K_F .

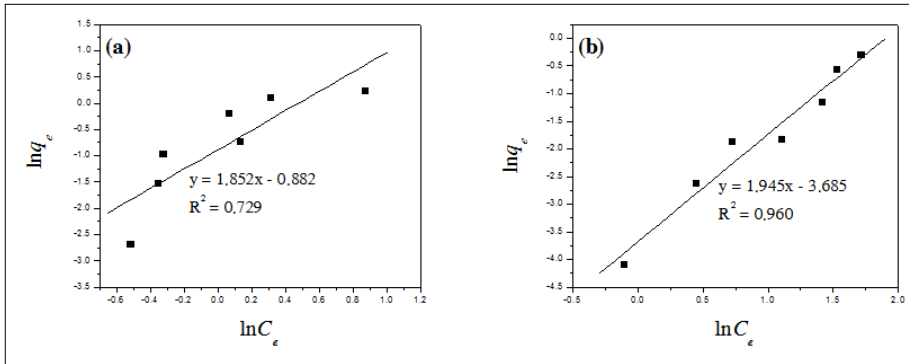
Vậy, dung lượng hấp phụ cực đại MX trên bùn đỏ là:

– Đối với mẫu BĐA: $q_{max} = K_F C_o^{1/n} = 0,379.4^{(1/0,778)} \approx 2,25 \text{ (mg/g)}$.

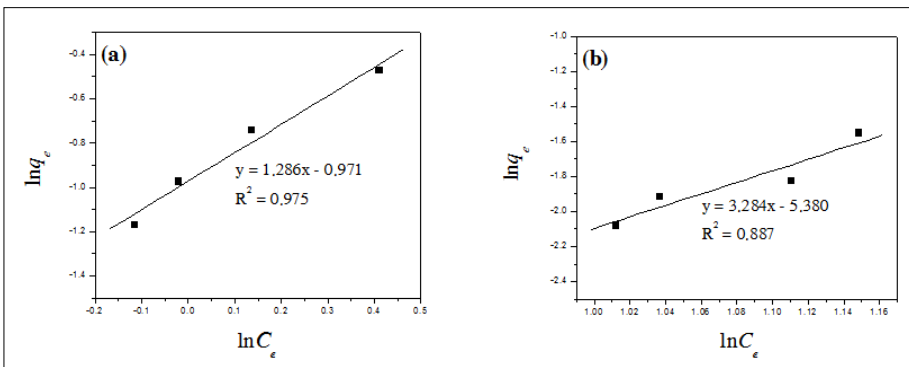
– Đối với mẫu BĐA700: $q_{max} = K_F C_o^{1/n} = 0,005.4^{(1/0,305)} \approx 0,44 \text{ (mg/g)}$.



Hình 7. Đồ thị đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính phù hợp với dữ liệu hấp phụ MX trên bùn đỏ khi thay đổi nồng độ dung dịch: a. BĐA; b. BĐA700



Hình 8. Đồ thị đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich dạng tuyến tính phù hợp với dữ liệu hấp phụ MX trên bùn đỏ khi thay đổi nồng độ dung dịch: a. BDA; b. BDA700



Hình 9. Đồ thị đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich dạng tuyến tính phù hợp với dữ liệu hấp phụ MX trên bùn đỏ khi thay đổi lượng chất hấp phụ: a. BDA; b. BDA700

4. Kết luận

Bùn đỏ Lâm Đồng có kích thước hạt rất nhỏ (cỡ vài chục nm) với thành phần chính là sắt và pH nằm trong khoảng 10,02 – 11,78. Các mẫu bùn đỏ đều có khả năng hấp phụ MX tại pH = 11. Việc hoạt hoá bằng axit và nhiệt làm tăng khả năng hấp phụ MX của bùn đỏ, tại pH = 11

mẫu BDA có khả năng hấp phụ cao nhất, tại các giá trị pH thấp hơn (pH = 5 – 9) mẫu BDA700 cũng có khả năng hấp phụ MX. Quá trình hấp phụ MX trên bùn đỏ tuân theo mô hình Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại là 2,25 và 0,44 (mg/g) tương ứng với mẫu BDA (tại pH = 11) và BDA700 (tại pH = 5).

*

STUDY ON THE METHYLENE BLUE ADSORPTION BY A WASTE PRODUCT FROM THE ALUMINIUM INDUSTRY - RED MUD

Nguyen Quoc Hoa⁽¹⁾, Le Hong Tham⁽¹⁾, Tran Phi Hung⁽¹⁾, Tran Thi Thuy Trang⁽¹⁾,
Nguyen Thi Que⁽¹⁾, Hoang Bac⁽²⁾, Pham Dinh Du^(1,*)

(1) Thu Dau Mot University, (2) The Secondary School IaLy (ChrPăh, Gia Lai)

ABSTRACT

In the present paper, the adsorption of methylene blue dye (denoted as MX) from aqueous solution by raw red mud powder (denoted as BDL), acidified red mud (denoted as BDA) and acidified/heated red mud (denoted as BDA500 and BDA700) were investigated. The characterizations of red mud including pH, mineral phases and particle size were presented. The effect of solution pH of the adsorption indicated that red mud samples adsorbable MX at pH = 11. Among them, BDA sample had the highest adsorbability. Addition, BDA700 sample had also adsorbability at lower pH values. The models of

isotherms including Langmuir and Freundlich in linear forms were applied to experimental data. The results indicated that the adsorption of MX on red mud were well fitted by linear Freundlich model. The maximum adsorption capacity of red mud was 2.25 (mg/g) and 0.44 (mg/g), respectively for BDA sample and BDA700 sample.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Park, M. Lee, B. Lee, S. W. Kim, H. A. Chase, J. Lee, S. Kim, “*Biodegradation and Biosorption For Decolorization of Synthetic Dyes By Funalia Trogii*”, *Biochem. Eng. J.* 36 (2007) 59-65.
- [2] Mas Rosemal H. Mas Haris and Kathiresan Sathasivam, “*The Removal of Methyl Red From Aqueous Solutions Using Banana Pseudostem Fibers*”, *American Journal of applied sciences* 6 (9): 1690-1700, ISSN 1546-9237 (2009).
- [3] J. Panswed and S. Wongchaisuwan, “*Mechanism of Dye Wastewater Color Removal By Magnesium Carbonate-Hydrated Basic*”, *Water Sci. Technol.* 18 (1986) 139-144.
- [4] P. K. Malik, S. K. Saha, “*Oxidation of Direct Dyes With Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion As Catalyst*”, *Sep. Purif. Technol.* 11(3) (2003) 241-250.
- [5] F. C. Wu and R. L. Tseng, “*High Adsorption Capacity NaOH-Activated Carbon For Dye Removal From Aqueous Solution*”, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1256-1267.
- [6] I. D. Pulford, J. S. J. Hargreaves, J. Durisová, B. Kramulova, C. Girard, M. Balakrishnan, V. S. Batra, J. L. Rico, “*Carbonised Red Mud-A New Water Treatment Product Made From A Waste Material*”, *J. Environ. Manage.* 100 (2012) 59-64.
- [7] I. Smiciklas, S. Smiljanic, A. Peric-Grujic, M. Sljivic-Ivanovic, D. Antonovic, “*The Influence of Citrate Anion On Ni(II) Removal By Raw Red Mud From Aluminum Industry*”, *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 327–335.
- [8] S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z. H. Zhu, “*Removal of Dyes From Aqueous Solution Using Fly Ash and Red Mud*”, *Water Res.* 39 (2005) 129-138.
- [9] A. Kumar, S. Kumar, “*Development of Paving Blocks From Synergistic Use of Red Mud and Fly Ash Using Geopolymerization*”, *Constr. Build. Mater.* 38 (2013) 865–871.
- [10] A. Atasoy, “*An Investigation On Characterization and Thermal Analysis of The Auginish Red Mud*”, *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol. 81 (2005) 357–361.
- [11] A. Tor, Y. Cengeloglu, “*Removal of Congo Red From Aqueous Solution By Adsorption Onto Acid Activated Red Mud*”, *J. Hazard. Mater.* B138 (2006) 409–415.
- [12] Y. Liu, R. Naidu, H. Ming, “*Red Mud As An Amendment For Pollutants In Solid and Liquid Phases-Review*”, *Geoderma* 163 (2011) 1–12.
- [13] G. D. Halsey, “*The Role of Surface Heterogeneity In Adsorption*”, *Adv. Catal.* 4 (1952) 259-269.