

KHOA HỌC – KỸ THUẬT & CÔNG NGHỆ

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CỦA HẠT VẬT LIỆU CHẾ TẠO TỪ Bùn ĐỎ BẢO LỘC - LÂM ĐỒNG VỚI CÁC ION KIM LOẠI NẶNG Cu^{2+} , Pb^{2+} ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI

Nguyễn Trung Minh*, Vũ Thị Huệ**

TÓM TẮT

Bùn đỏ là chất thải của quy trình sản xuất nhôm từ quặng bôxít có lượng phát thải lớn và gia tăng đột biến khi thực hiện kế hoạch phát triển công nghệ sản xuất vật liệu nhôm ở nước ta trong vài năm tới. Hơn nữa, quá trình sản xuất có thể gây ô nhiễm nên đây còn là mối quan tâm của các nhà môi trường. Các nghiên cứu xử lý bùn đỏ trên thế giới đưa ra hướng xử lý -tận dụng bùn đỏ sản xuất các sản phẩm có ích là rất phong phú. Với lượng thải lớn và sẽ tăng nhanh trong vài năm tới, lên tới hàng triệu tấn/năm, bùn đỏ là loại chất thải cần quan tâm cũng như các công nghệ tận dụng cần nghiên cứu triển khai sớm, giải quyết lượng thải tồn đọng ngày càng gia tăng...

ABSTRACT

Red mud is a waste of the production process of aluminum from bauxite ore with large emissions and suddenly increases when making plans to develop technology for producing aluminum materials in our country in the next few years. Moreover it is the pollution should also be the concern of environmentalists. The red mud treatment research in the world to provide direction-take treatment sludge produced is that products are plentiful. With large emissions and will increase rapidly in coming years, millions of tons per year, waste sludge is of concern as well as utilize technology to research and development of early settlement of outstanding amount of waste growing ...

1. Mở đầu

Vấn đề ô nhiễm nước là một trong những thực trạng đáng ngại nhất của sự hủy hoại môi trường tự nhiên do nền văn minh đương thời gây ra, nhất là ô nhiễm do kim loại nặng là rất nguy hiểm. Việc đưa ra các biện pháp xử lý kim loại nặng trong nước thải sao cho có hiệu quả, hạn chế chi phí đồng thời thân thiện với môi trường là xu hướng cấp thiết trên thế giới hiện nay. Phương pháp hấp phụ là một trong

những phương pháp hóa lý dùng trong việc xử lý nước, đã được áp dụng ở nhiều nơi. Những năm gần đây có nhiều nghiên cứu tập trung vào các vật liệu giá rẻ ứng dụng vào việc xử lý nước thải như than bùn, cao lanh, đất sét... [2-3] Bùn đỏ là một loại vật liệu mới bắt đầu được nghiên cứu trên thế giới và ở nước ta, trong lĩnh vực này đã có một số nghiên cứu ban đầu về bùn đỏ Bảo Lộc - Lâm Đồng và cho kết quả hấp phụ khả quan. Hạt BVNQ là hạt vật liệu được chế tạo từ bùn đỏ bảo Lộc - Lâm Đồng.[4]

* TS. Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

** Ths. Khoa Công nghệ, trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh

Với nghiên cứu này, chúng tôi đề cập đến cách chế tạo hạt BVNQ từ bùn đỏ Bảo Lộc - Lâm Đồng. Thành phần nguyên tố, thành phần khoáng vật của hạt BVNQ theo phương pháp XRF (X-ray fluorescence), XRD (X-ray Diffraction). Tiến hành đo diện tích bề mặt và đường kính lỗ xốp của hạt vật liệu BVNQ theo BET. Xác định PZC (Point of zero charge) của hạt BVNQ. Khả năng hấp phụ của hạt BVNQ với các ion Cu^{2+} , Pb^{2+} .

2. Thực nghiệm

2.1. Hạt vật liệu BVNQ được tạo ra bằng cách dùng bùn đỏ trộn với thủy tinh lỏng (Na_2SiO_3) 10% và nung ở nhiệt độ 350°C . Thành phần khoáng vật của hạt BVNQ được xác định từ kết quả phân tích định lượng trên máy XRD đặt tại Trung tâm phân tích thí nghiệm địa chất – Cục địa chất và khoáng sản Việt Nam. Phân tích thành phần nguyên tố bùn đỏ trên máy XRF đặt tại Viện địa chất - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tiến hành đo diện tích bề mặt và đường kính lỗ xốp của hạt vật liệu BVNQ theo BET và so sánh với hạt than hoạt tính hấp phụ bán trên thị trường là hạt C5.

2.2. Dùng dung dịch NaCl 0,1M để xác định PZC của hạt BVNQ bằng cách lấy vào ống đong 20ml dung dịch NaCl 0,1M, điều chỉnh các giá trị pH bằng dung dịch HCl 0,1M hoặc NaOH 0,1M và nước cất sao cho thu được 25ml các dung dịch có giá trị pH_d : 4, 6, 8, 10. Lúc này ta có 4 bình dung dịch NaCl 0,1M với pH tương ứng từ BPH1 đến BPH4. Cho 0,5 gam hạt BVNQ vào mỗi lọ đựng NaCl đã pha ở trên, đậy kín, cho vào máy lắc trong 48h. Để lắng, lọc sạch huyền phù bằng giấy lọc, đo lại các giá trị pH (kí hiệu pH_c). Xây dựng đường biểu diễn mối quan hệ giữa $\Delta\text{pH} = \text{pH}_d - \text{pH}_c$ và pH_d . Điểm giao nhau của đồ thị với trục hoành là điểm tại đó giá trị $\Delta\text{pH} = 0$ và tương ứng với nó là pH_{PZC} của vật liệu hấp phụ.

2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng (Cu^{2+} , Pb^{2+}) của hạt vật liệu BVNQ: Lấy 25ml dung dịch chứa các ion kim loại nặng đã điều chỉnh pH 4, 5, 6, 7 vào lọ đựng 1 gam hạt vật liệu, lắc qua đêm. Sau 24h, lọc dung dịch qua màng lọc $0,45\mu\text{m}$. Đo hàm lượng kim loại nặng còn lại bằng phương pháp AAS.

2.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng loại các kim loại nặng (Cu^{2+} , Pb^{2+}): Lấy 25 ml dung dịch chứa các ion kim loại nặng, điều chỉnh $\text{pH} = 5,5$ vào lọ đựng 1 gam hạt vật liệu. Thay đổi thời gian lắc 5, 10, 30, 60, 120, 180, 300, 600, 1440, 2880 phút. Sau đúng thời gian lắc lọc dung dịch qua màng lọc $0,45\mu\text{m}$ và xác định hàm lượng Cu , Pb , còn lại bằng phương pháp AAS.

2.2.5. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng loại các kim loại nặng (Cu^{2+} , Pb^{2+}): Lấy 25 ml dung dịch chứa các ion kim loại nặng, điều chỉnh $\text{pH} = 5,5$, thay đổi khối lượng vật liệu từ 0,1g đến 2,0g (tương ứng với $n = 4, 10, 20, 30, 40, 60, 80$ g/L) với thời gian hấp phụ 24h. Sau 24h, lọc dung dịch qua màng lọc $0,45\mu\text{m}$. Đo hàm lượng kim loại nặng còn lại bằng phương pháp AAS.

3. Kết quả và thảo luận

Với công thức tạo hạt BVNQ trên, bùn đỏ Bảo Lộc được gửi sang Bộ Tư lệnh Hóa học để tạo hạt theo quy trình công nghiệp, tạo được 900 kg hạt vật liệu BVNQ.

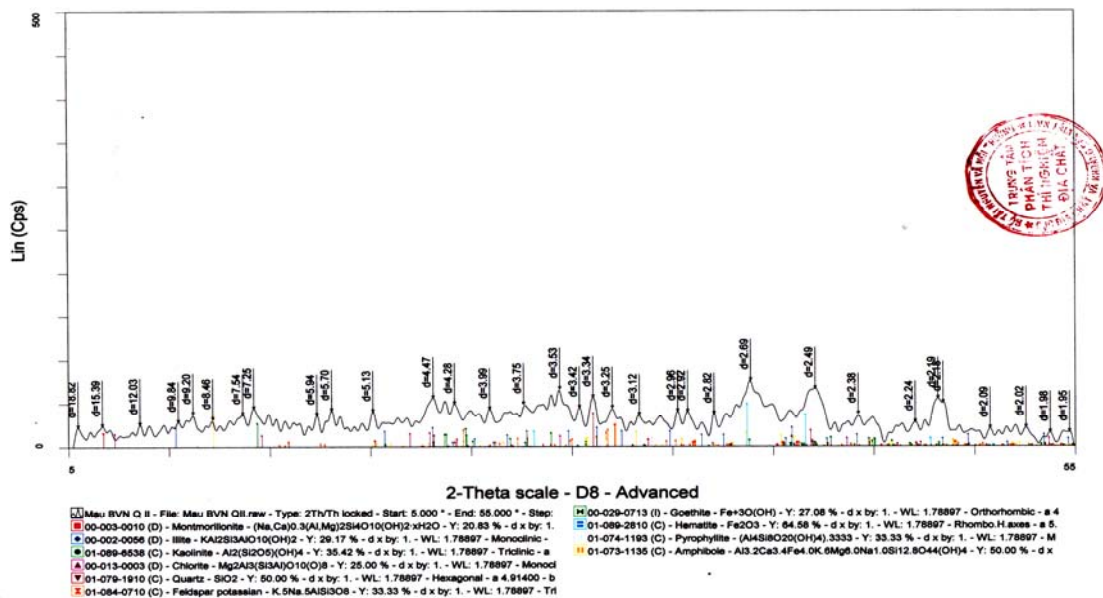


Hình 1: Hạt BVNQ

Bảng 1: Kết quả xác định thành phần nguyên tố bùn đồ theo phương pháp XRF

Thành phần hóa học	% theo khối lượng (%)	Thành phần hóa học	% theo khối lượng (%)
Al ₂ O ₃	27,670	Na ₂ O	kph
Fe ₂ O ₃	36,280	P ₂ O ₅	0,163
SiO ₂	8,486	Cr ₂ O ₃	0,12
CaO	0,0661	CuO	0,015
MgO	kph	ZnO	0,01
TiO ₂	5,389	ZrO ₂	0,0637
MnO	0,0452	SO ₃	0,221
K ₂ O	0,024	MKN	20,33

Mau BVN Q II



Hình 2: Xác định thành phần khoáng vật hạt BVNQ theo phương pháp XRD

Bảng 2 : Thành phần khoáng vật của hạt BVNQ theo phương pháp XRD

Ký hiệu mẫu	Thành phần khoáng vật và khoáng hàm lượng (%)									
	Gotit	Hêmatit	Maghemit	Mon	Illit	Kaonilit	Klorit	Thạch anh	Felspat	K. vật khác
BVNQ	16-18	ít	4-6	6-8	14-16	20-22	5-7	12-14	4-6	Pyr, Am, Bơ, Vo

Bùn đồ có hàm lượng Al₂O₃= 27,67%; Fe₂O₃= 36,28% gần giống với đá Bazan, có thành phần chính của các khoáng vật goethite, kaolinite, gibbsite - các tâm hấp phụ ion kim loại nặng .

Bảng 3: Kết quả đo diện tích bề mặt và đường kính lỗ xốp

Mẫu	Diện tích bề mặt m ² /g (BET)	Đường kính lỗ xốp A ⁰ (BET)
BVNQ	105,3506	408,136
C5	61,45	207,061

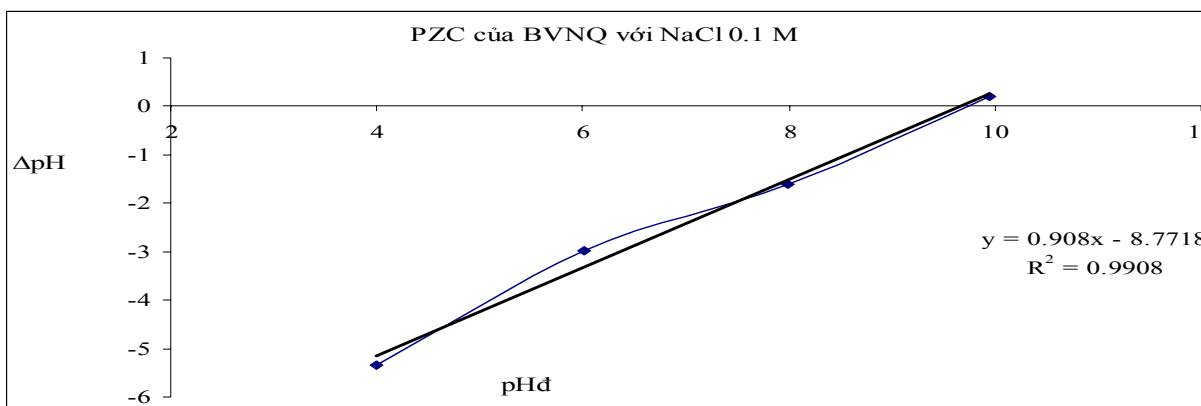
Nhận xét: Hạt BVNQ có diện tích bề mặt và đường kính lỗ xốp lớn hơn nhiều so với than hoạt tính hấp phụ đang bán trên thị trường. Điều này cho ta một hứa hẹn khả quan về khả năng hấp phụ của hạt BVNQ.

Kết quả xác định PZC của hạt vật liệu BVNQ

Bảng 4: Kết quả thí nghiệm xác định PZC của hạt BVNQ với NaCl 0,1M.

Ký hiệu mẫu	m, g	pH _i	Nhiệt độ, °C	pH _f	Nhiệt độ, °C	ΔpH
BPH1	0,5007	3,997	28,70	9,32	29,8	-5,33
BPH2	0,5017	6,006	28,80	9,00	28,3	-2,99
BPH3	0,5009	7,995	28,50	9,59	29,7	-1,60
BPH4	0,5040	9,939	29,40	9,73	30,0	0,20

Vẽ đồ thị sự phụ thuộc ΔpH vào pH_d



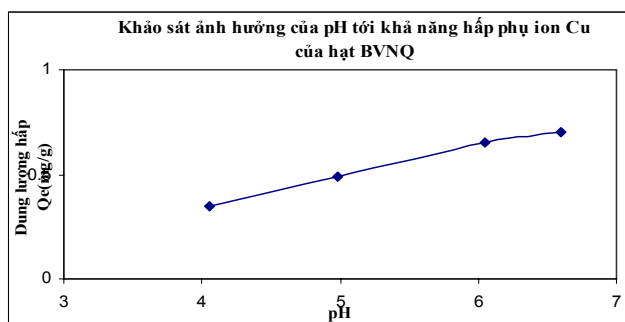
Hình 3 : Xác định điểm điện tích không của hạt BVNQ bằng NaCl 0,1M

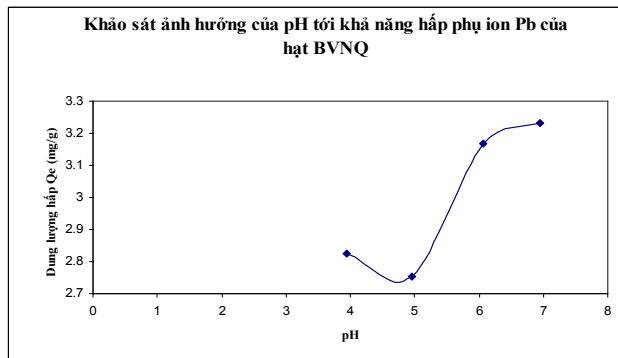
Hệ số tương quan $R^2 = 0,9908$ đối với đường cong ở hình 2 xấp xỉ bằng 1 chứng tỏ đường thực nghiệm ở đồ thị phù hợp tương đối với lý thuyết nên ta có thể xác định PZC của BVNQ dựa vào đồ thị. Qua đồ thị ta dự đoán PZC của BVNQ trong khoảng từ: 9,3 – 9,7.

Giá trị PZC có ý nghĩa rất lớn trong quá trình nghiên cứu hiện tượng hấp phụ. Về lý thuyết để cho sự hấp phụ cation được tốt cần thực hiện quá trình hấp phụ ở khoảng pH lớn hơn PZC (cần chú ý nếu pH quá lớn sẽ xảy ra sự kết tủa các cation kim loại), và để hấp phụ

thuận lợi cho anion thì cần thực hiện quá trình hấp phụ ở pH nhỏ hơn PZC.

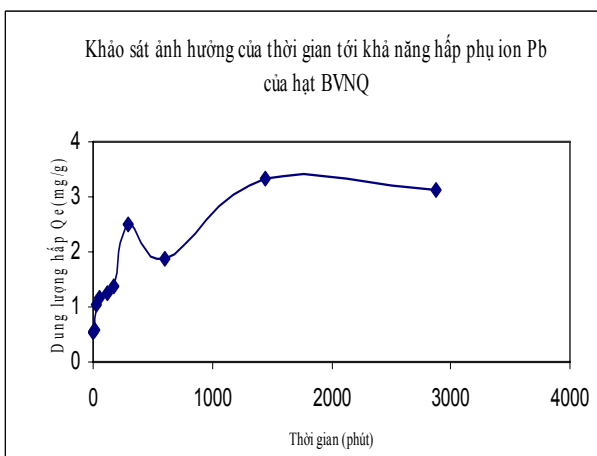
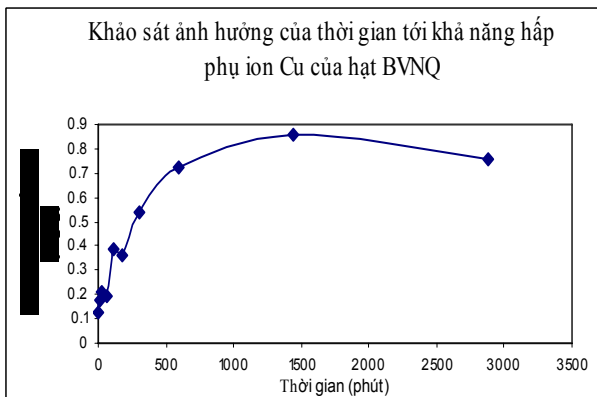
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH





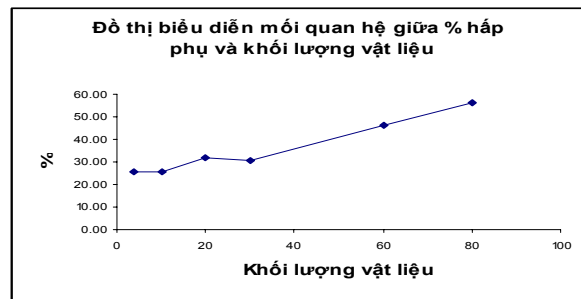
Từ đồ thị ta thấy pH tối ưu để loại nhiều Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} nhất nằm trong khoảng từ 5,5 - 6,5. Khoảng pH hấp phụ này tuy nhỏ hơn PZC của hạt BVNQ nhưng nếu khoảng hấp phụ pH cao quá sẽ gây kết tủa ion kim loại làm ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ ion kim loại lên bề mặt vật liệu. Vì vậy chúng tôi chọn pH = 5,5 để tiến hành các thí nghiệm khảo sát các yếu tố tiếp theo.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian

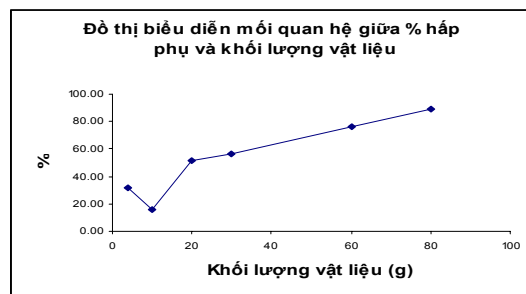


Sau thời gian 1000 phút, sự biến thiên về dung lượng hấp phụ không nhiều, % hấp phụ khá cao. Do đó các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi tiến hành trong khoảng thời gian lắc là 1440 phút (24 giờ).

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu



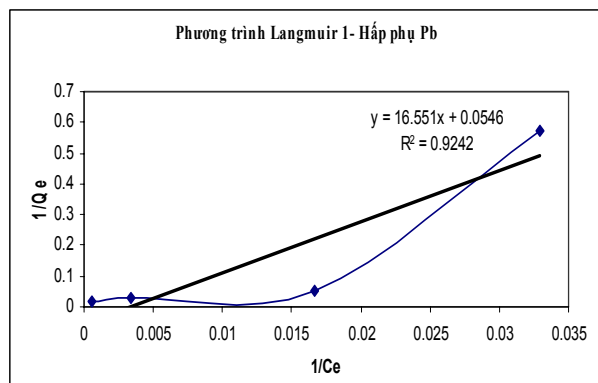
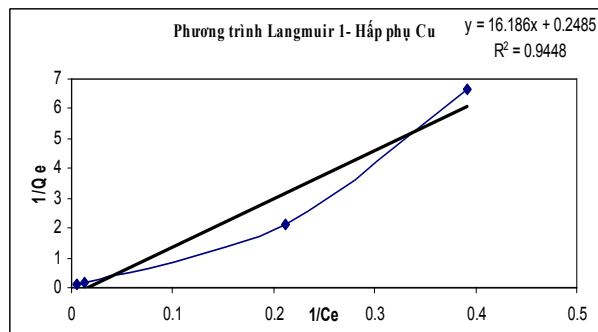
Ảnh hưởng của khối lượng hạt BVNQ đến khả năng loại Cu^{2+}



Ảnh hưởng của khối lượng hạt BVNQ đến khả năng loại Pb^{2+}

Hàm lượng vật liệu càng tăng thì dung lượng hấp phụ càng giảm. Điều này có thể được giải thích như sau: khi hàm lượng vật liệu tăng, bề mặt vật liệu không hấp phụ được tối đa các ion nên dung lượng hấp phụ giảm. Tuy nhiên nếu hàm lượng vật liệu càng thấp thì % hấp phụ càng thấp, như vậy sẽ không loại bỏ được kim loại nặng đến nồng độ cho phép trong xử lý nước thải hoặc lãng phí vật liệu, để có thể ứng dụng vào thực tế, chúng tôi đã lựa chọn giá trị hàm lượng vật liệu 40g/l là thích hợp.

Xác định các hằng số theo Langmuir



Bảng 5: Kết quả tính toán các thông số theo Langmuir

Hạt vật liệu	Ion hấp phụ	R ²	q _m	K _a
BVNQ	Cu ²⁺	0,9448	4,024	0,2393
BVNQ	Pb ²⁺	0,9242	18,315	0,0033

Hệ số tương quan theo phương trình Langmuir cao (R² ≈ 1), điều đó chứng tỏ kết

quả thực nghiệm được tính theo phương trình Langmuir có độ tin cậy tốt. Ta thấy dung lượng hấp phụ cực đại của Pb²⁺ cao hơn Cu²⁺ điều này có thể lý giải dựa vào cơ chế của quá trình hấp phụ. Trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi chưa trình bày được cơ chế hấp phụ.

4. Kết luận

4.1. Đã xác định một số đại lượng vật lý đặc trưng của vật liệu hấp phụ BVNQ : Phổ XRF của bùn đỏ, phổ XRD của hạt vật liệu, diện tích bề mặt riêng của vật liệu là 105,3506 m², đường kính lỗ xốp là 408,136 Å

4.2. Xác định PZC của hạt BVNQ: PZC của hạt BVNQ nằm trong khoảng 9,3-9,7

4.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ và xác định các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ: pH ~ 5,5. Thời gian hấp phụ tối ưu 24 giờ. Hàm lượng vật liệu phù hợp là 40 g/l.

4.4. Xác định dung lượng hấp phụ cực đại

Hạt	q _m với Cu ²⁺ (mg/g)	q _m với Pb ²⁺ (mg/g)
BVNQ	4,02	18,32

Tài liệu tham khảo

1. Phạm Xuân Cường - Nghiên cứu một số tính chất hóa lý về hấp phụ của hạt hấp phụ chế tạo từ bùn đỏ. LV thạc sỹ Hoá học, 2009.
2. Akio Kainuma, Amoru Takahashi, Takahashi Higuchi, Den Itho. " Utilization of filter pressed Bauxite residue". Tomakomai works, Nippon Light Metal Company, Ltd.
3. S.P. Moodie, R. Hansen. "Disposal of soild waste from an alumina refinery". Third national chemical engineering confrence at Mildura, Victoria, Australia, August 20-23, 1975.
4. Trang thông tin điện tử [http:// vi.wikipedia.org/wiki/ Bùnđỏ](http://vi.wikipedia.org/wiki/Bùn_đỏ)