

HẠT VẬT LIỆU CHẾ TẠO TỪ BÙN ĐỎ BAUXIT BẢO LỘC VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ Ô NHIỄM NƯỚC THẢI

NGUYỄN TRUNG MINH

Email: nttminh@hn.vnn.vn

Viện Địa chất - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài: 4-4-2011

1. Mở đầu

Thông thường, có ba nguồn nước thải: nước thải công nghiệp, nước thải sinh hoạt và nước thải nông nghiệp, trong đó, nước thải công nghiệp chứa nhiều kim loại nặng nhất.

Có nhiều phương pháp xử lý nước thải chứa kim loại nặng như phương pháp hóa học, (trao đổi ion, điện hóa), phương pháp sinh học,... Mỗi phương pháp có ưu nhược điểm nhất định và phạm vi ứng dụng khác nhau. Quá trình xử lý được ứng dụng trong thực tế đòi hỏi những yêu cầu: hệ thống có cấu tạo đơn giản, chi phí đầu tư và vận hành thấp, hiệu quả xử lý cao, thời gian xử lý ngắn, nguyên vật liệu dễ kiếm, rẻ tiền, không gây ô nhiễm thứ cấp, nước sau xử lý đạt tiêu chuẩn quy định của dòng thải...

Trên thực tế, khó có phương pháp nào có thể đáp ứng đầy đủ tất cả những yêu cầu trên, thông thường mỗi phương pháp chỉ giải quyết được một phần của yêu cầu đó. Do đó, tùy theo điều kiện kinh tế, kỹ thuật và yêu cầu xử lý mà lựa chọn phương pháp thích hợp. Phương pháp hóa học sử dụng oxyt sắt, mangan và nhôm có sẵn trong các khoáng vật tự nhiên là rẻ tiền và tiện lợi nhất. Trong thành phần bùn đỏ Bảo Lộc, Lâm Đồng có một hoặc nhiều loại khoáng vật chứa các chất này, vì vậy có thể là nguyên liệu có tiềm năng cho việc chế tạo sản phẩm hấp phụ [4].

Việc nghiên cứu phát triển các sản phẩm chế tạo từ bùn đỏ hết sức quan trọng và cấp bách hiện nay, đáp ứng được cả hai mục tiêu: a/ giảm được

lượng chất thải của quá trình khai thác, chế biến bauxit và b/ tận dụng chất thải dư thừa của quá trình khai thác, chế biến quặng tạo ra loại vật liệu có khả năng xử lý các ô nhiễm ion kim loại nặng và các chất độc hại khác trong môi trường nước.

Trong quá trình sản xuất Alumina, bauxite được nghiền nhỏ và lọc qua sàng 1mm. Do đó, bùn thải khi khô là các hạt bụi mịn (60% hạt có $\phi < 1\mu\text{m}$) dễ phát tán vào không khí gây ô nhiễm môi trường; tiếp xúc thường xuyên với bụi này gây ra các bệnh về da, mắt. Pha lỏng của bùn đỏ có tính kiềm gây ăn mòn đối với vật liệu. Khi không được thu gom, cách ly với môi trường, nước này có thể thấm vào đất ảnh hưởng đến cây trồng, xâm nhập vào mạch nước ngầm gây ô nhiễm nguồn nước. Nước thải từ bùn tiếp xúc với da gây tác hại như ăn da, làm mất đi lớp nhờn làm da khô ráp, sần sùi, chai cứng, nứt nẻ, đau rát, có thể sưng tấy và loét mủ ở vết rách xước trên da.

Bùn đỏ sinh ra là tất yếu vì lượng nhôm trong quặng tinh đạt đến 47-49% và phản ứng tách nhôm trong quặng đạt hiệu suất 70-75%. Đây là nguồn thải lớn cần được quản lý, xử lý triệt để và an toàn.

Trên thế giới, đã có nhiều nghiên cứu xử lý bùn đỏ nhằm mục đích loại bỏ một phần hoặc tiêu hủy an toàn và tận dụng thành phần có ích [1]. Ở Việt Nam đã có những nghiên cứu xử lý bùn đỏ theo hướng tận dụng sau: Sản xuất gạch; Sản xuất bột màu; Sản xuất Poly Aluminum Chloride - P.A.C (CTCT: $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$) dùng làm chất trợ lắng trong xử lý nước; Sản xuất hỗn hợp muối sắt, nhôm sunfat và clorua dùng làm chất keo tụ;

Nghiên cứu sản xuất chất keo tụ; Nghiên cứu chế tạo hạt hấp phụ ion kim loại nặng trong xử lý môi trường.

Trong bài báo này chúng tôi giới thiệu kết quả nghiên cứu chế tạo hạt hấp phụ ion kim loại nặng để xử lý ô nhiễm nước thải.

2. Vật liệu và phương pháp

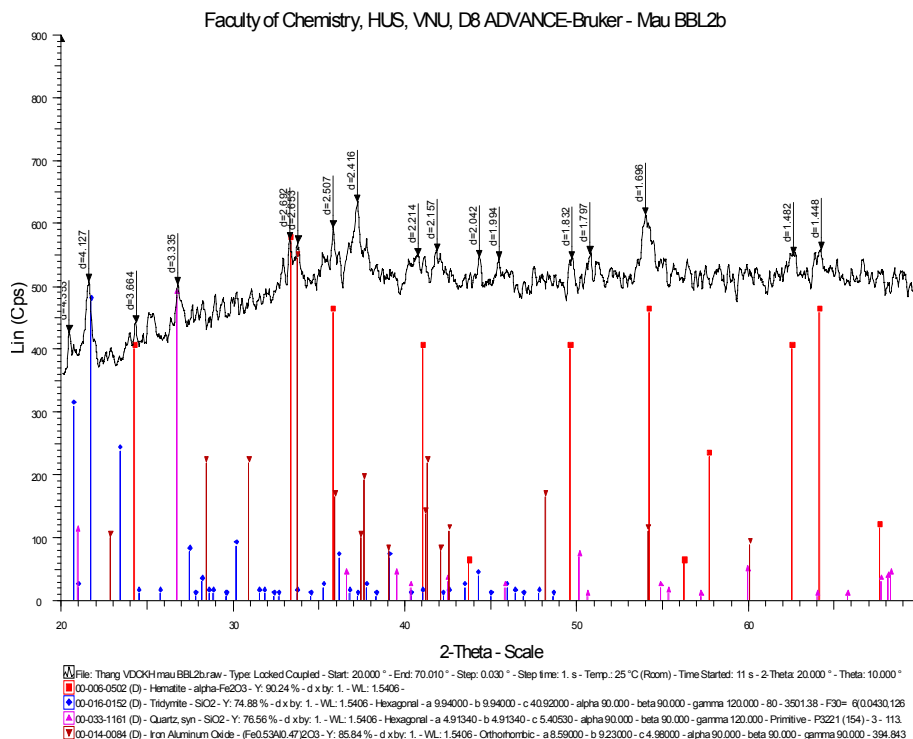
Trong nghiên cứu này chúng tôi phát triển ý tưởng tận dụng thành phần có ích của bùn đỏ để tạo ra một loại vật liệu mới có khả năng xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước thải, thân thiện với môi trường, giá thành rẻ, phù hợp với điều kiện Việt Nam. Kết quả nghiên cứu ban đầu sự hấp phụ của vật liệu chế tạo từ bùn đỏ Bảo Lộc, Lâm Đồng với ion kim loại nặng Pb^{2+} và các thông số hóa lý, hấp phụ đẳng nhiệt khác, đã chỉ ra khả năng sử dụng bùn

đỏ để xử lý ô nhiễm nước thải. Thành phần hóa học của bùn đỏ Bảo Lộc được trình bày ở *bảng 1*.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố của bùn đỏ Bảo Lộc (phương pháp phổ huỳnh quang tia X - XRF)

Thành phần hóa học	Hàm lượng (% khối lượng)	Thành phần hóa học	Hàm lượng (% khối lượng)
Al_2O_3	27,670	P_2O_5	0,163
Fe_2O_3	36,280	Cr_2O_3	0,120
SiO_2	8,486	CuO	0,015
CaO	0,066	ZnO	0,010
TiO_2	5,389	ZrO_2	0,064
MnO	0,045	SO_3	0,221
K_2O	0,024	MKN	20,330

Các kết quả đo bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (*hình 1*) chỉ ra rằng goethite (7-9%),



Hình 1. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu bùn đỏ Bảo Lộc - Lâm Đồng

hematite (15-17%), kaolinite (16-18%) chiếm thành phần lớn trong bùn đỏ và đóng vai trò quan trọng trong việc hấp phụ các kim loại nặng và As.

Trong quá trình tinh chế oxyt nhôm (Alumina), phần quặng không tan trong kiềm được lắng, rửa

và loại khỏi dây chuyền. Bã thải này thường được gọi là bùn đỏ.

Pha lỏng của bùn đỏ chứa thành phần nhôm tan trong kiềm và pha rắn (bùn đỏ) chứa các oxyt kim loại chủ yếu là 30-60% Hematit- Fe_2O_3 , 10-20%

Trihydrate Aluminium- Al_2O_3 , 3-50% Silicon Dioxýt- SiO_2 , 2-10% Sodium Oxyt- Na_2O , 2-8% Calcium Oxyt- CaO , 2-50% Titanium Dioxýt - TiO_2 ,... cùng một số chất hóa học khác nữa như, Nitrogen, Potasium, Chromium, Zinc...

3. Kết quả và luận giải

3.1. Tạo hạt hấp phụ từ bùn đỏ

Mẫu bùn đỏ Bảo Lộc (Lâm Đồng) lấy về được chia thành hai dạng chủ yếu: dạng khô và ướt. Dạng khô sẽ được loại bỏ phần tạp chất như rễ và lá cây, đá cứng, các loại tạp chất hữu cơ, rác sinh hoạt, ... trước khi tiến hành các bước tiếp theo:

- Trộn bùn đỏ với các loại phụ gia như dầu cốc, cao lanh, thủy tinh lỏng (Na_2SiO_3) theo tỷ lệ nhất định, thêm lượng nước phù hợp và trộn nhuyễn;

- Dùng máy ép tạo hạt đường kính cỡ 2,5mm;

- Phơi khô ngoài nắng;

- Nung mẫu ở các nhiệt độ khác nhau từ 200°C đến 900°C và thời gian nung khác nhau từ 3 đến 9 giờ;

- Hoạt hóa bằng axit và xút ở các pH khác nhau.

Hạt vật liệu được ngâm và lắc trong dung dịch để thử độ bền trong nước trong thời gian 180 ngày để tìm được vật liệu tốt nhất. Hạt vật liệu này có ký hiệu là BVNQ (hình 2).



Hình 2. Hình ảnh mẫu vật liệu hấp phụ được chế tạo

3.2. Hấp phụ kim loại nặng và arsen

Để kiểm tra khả năng hấp phụ của hạt vật liệu BVNQ, chúng tôi đã tiến hành các thí nghiệm với

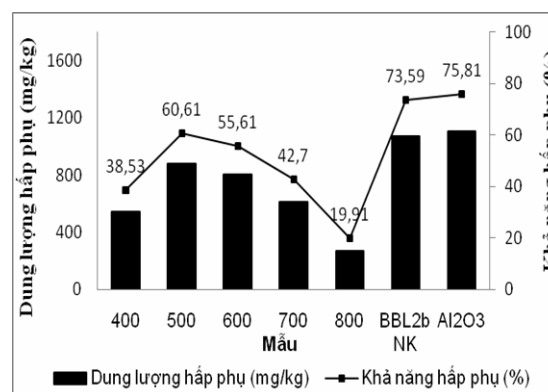
nhóm kim loại đồng (Cu), chì (Pb), kẽm (Zn), cadimi (Cd), arsen (III) và arsen (V) (bảng 2). Các thí nghiệm này đều là hấp phụ mẻ đơn kim loại [2].

Bảng 2. Kết quả hấp phụ các ion kim loại nặng của hạt vật liệu BVNQ (nồng độ Co: 50mM/L)

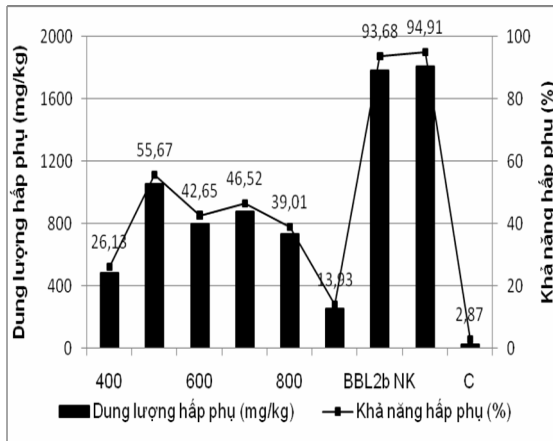
TT	Kim loại	Dung lượng hấp phụ Qe (mg/kg) của BVNQ	Khả năng hấp phụ (%) của BVNQ	Dung lượng hấp phụ Qe (mg/kg) của than hoạt tính C
1	As	4090	39,87	30
2	Cd	30370	35,87	63
3	Cu	16950	71,13	390
4	Cr	6830	21,82	360
5	Zn	15720	27,82	440
6	Pb	73790	46,53	9050

Các thí nghiệm đều được thực hiện với khối lượng vật liệu 1gam, ở nhiệt độ phòng, pH được duy trì ở khoảng 5-6 và có đối sánh với các loại vật liệu chuẩn (oxyt nhôm của hãng Merck) và vật liệu đang bán trên thị trường là carbon hoạt tính (C).

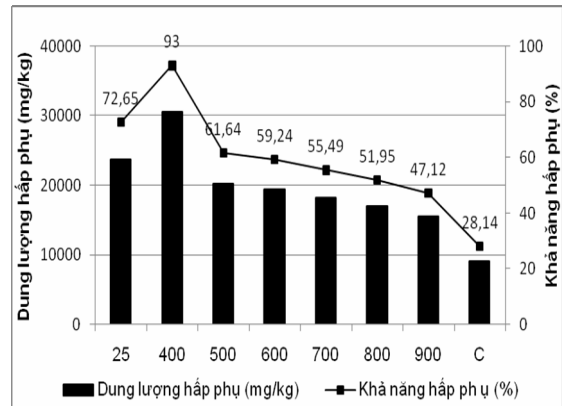
Kết quả khảo sát dung lượng hấp phụ (mg/kg) và khả năng hấp phụ (%) các ion KLN (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) và arsen (III, V) phụ thuộc vào nhiệt độ nung của hạt vật liệu chế tạo từ bùn đỏ Bảo Lộc được thể hiện trên các hình 3-8, qua đó có thể thấy: nhiệt độ nung càng tăng thì khả năng hấp phụ ion KLN và As đều giảm, thường cao nhất ở nhiệt độ khoảng 400-500°C.



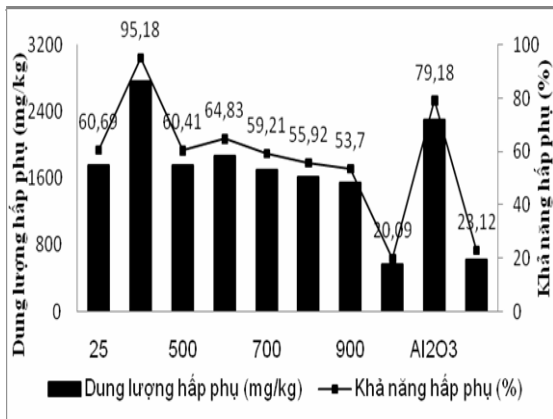
Hình 3. Dung lượng hấp phụ (mg/kg) và khả năng hấp phụ (%) arsen (III) của hạt vật liệu phụ thuộc nhiệt độ nung



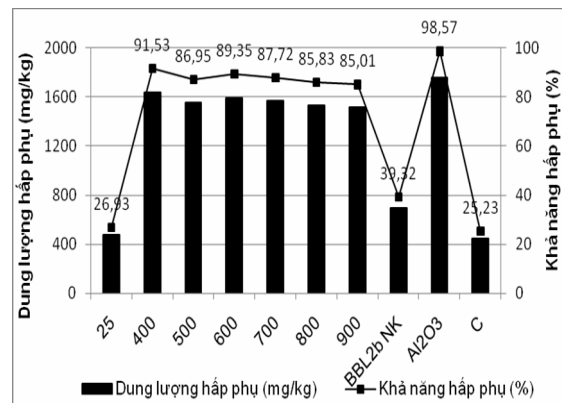
Hình 4. Dung hấp phụ (mg/kg) và khả năng hấp phụ (%) arsen (V) của hạt vật liệu phụ thuộc nhiệt độ nung



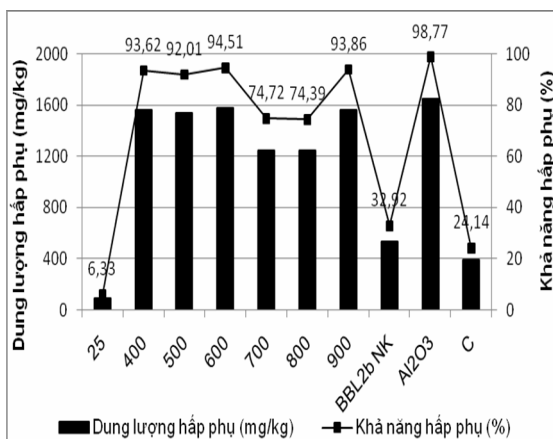
Hình 7. Dung lượng hấp phụ (mg/kg) và khả năng hấp phụ (%) Pb²⁺ của hạt vật liệu phụ thuộc nhiệt độ nung



Hình 5. Dung lượng hấp phụ (mg/kg) và khả năng hấp phụ (%) Cd²⁺ của hạt vật liệu phụ thuộc nhiệt độ nung



Hình 8. Dung lượng hấp phụ (mg/kg) và khả năng hấp phụ (%) Zn²⁺ của hạt vật liệu phụ thuộc nhiệt độ nung



Hình 6. Dung lượng hấp phụ (mg/kg) và khả năng hấp phụ (%) Cu²⁺ của hạt vật liệu phụ thuộc nhiệt độ nung

Từ bảng trên cho thấy khả năng hấp phụ của hạt vật liệu BVNQ với các kim loại nặng và arsen tốt hơn hẳn so với than hoạt tính đang được bán trên thị trường.

3.3. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu hấp phụ BVNQ

Đối với bất kì một vật liệu hấp phụ nào thì diện tích bề mặt và đường kính xốp là hai yếu tố quan trọng quyết định đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Chúng tôi tiến hành đo diện tích bề mặt và đường kính lỗ xốp và thu được kết quả như sau:

Diện tích bề mặt theo phương trình BET

Diện tích bề mặt BET: 105,35 m²/g

Đường kính lỗ rỗng: 137,1 Å

Độ cứng: 5,5 N/mm²

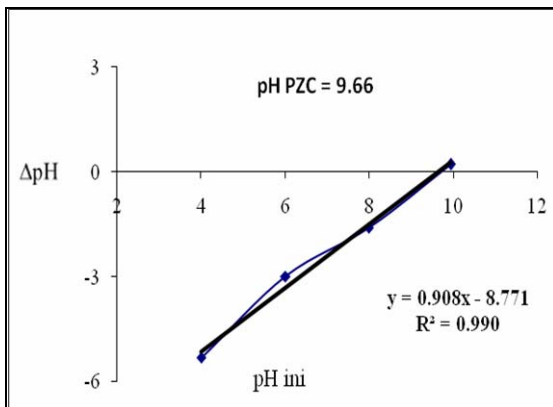
Dung lượng trao đổi cation CEC: 39,1 meq/100g

Từ kết quả trên cho thấy BVNQ có khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng tương đối cao.

3.4. Điểm điện tích không của hạt

Việc xác định điểm điện tích không bằng phương pháp đo pH được trình bày trong bài báo Nguyễn Trung Minh và nnk, 2009 [3, 5, 6].

Kết quả ở hình 9 cho thấy hệ số tương quan đối với đường cong phụ thuộc của ΔpH vào pH_i : $R^2 = 0,990$ 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 xác định được pH_{PZC} của hạt vật liệu BVNQ là 9,66.



Hình 9. Xác định điểm điện tích không của hạt BVNQ bằng dung dịch NaCl 0,1M

3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Qua các thí nghiệm trên (bảng 2) cho thấy hạt BVNQ có khả năng hấp phụ Pb^{2+} . Để kiểm tra quá trình hấp phụ Pb^{2+} của hạt BVNQ là thu nhiệt hay tỏa nhiệt, tự xảy ra hay không tự xảy ra, chúng tôi làm thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ Pb^{2+} trong điều kiện: nồng độ Pb^{2+} 1279 mg/l, pH = 6, thời gian khuấy 180 phút tại các nhiệt độ 35°C, 45°C. Các giá trị nhiệt động ΔH° , ΔS° , ΔG° được xác định thông qua phương trình sau:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e).V}{C_e \cdot m} \quad (\text{ml/g})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Trong đó:

K_d : Hằng số phân bố

ΔG° : biến thiên năng lượng tự do

ΔH° : biến thiên entanpi

ΔS° : biến thiên entropi

T: nhiệt độ (°K)

$\Delta H^\circ = -139,9754$ (kJ/mol).

$\Delta S^\circ = -0,0018$ (kJ/mol).

Ở 308K: $\Delta G^\circ = -139,9754 - (308 \cdot (-0,0018)) = -139,42$ (kJ/mol).

Ở 318K: $\Delta G^\circ = -139,9754 - (318 \cdot (-0,0018)) = -139,41$ (kJ/mol).

Giá trị $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$, $\Delta G^\circ \leq 0$ và sự tăng ΔG° khi tăng nhiệt độ cho thấy quá trình hấp phụ Pb^{2+} trên BVNQ là tỏa nhiệt và tự xảy ra.

Trong quá trình hấp phụ, năng lượng tự do bề mặt của hệ giảm, nghĩa là $\Delta G < 0$. Đồng thời độ hỗn độn của hệ giảm (do các tiểu phân của các chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ được sắp xếp một cách có trật tự) nghĩa là $\Delta S < 0$. Do đó từ phương trình năng lượng của công thức GIBBS (thế đẳng áp đẳng tích).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0.$$

Từ đó suy ra: $\Delta H < 0$ ở 308K.

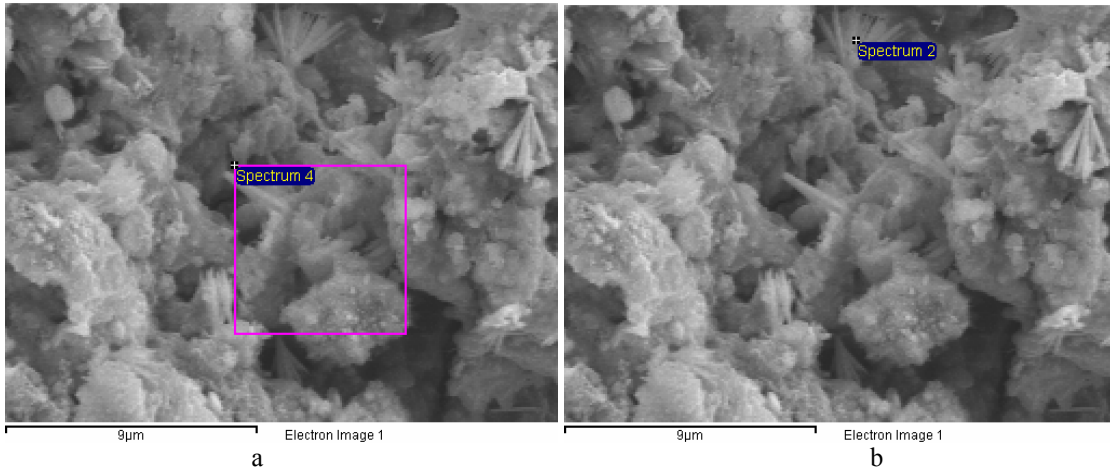
Nghĩa là quá trình hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả thực nghiệm.

Với Pb^{2+} : $|\Delta H^\circ| = 139,98$ (kJ/mol) quá trình hấp phụ của hạt BVNQ là hấp phụ hóa học.

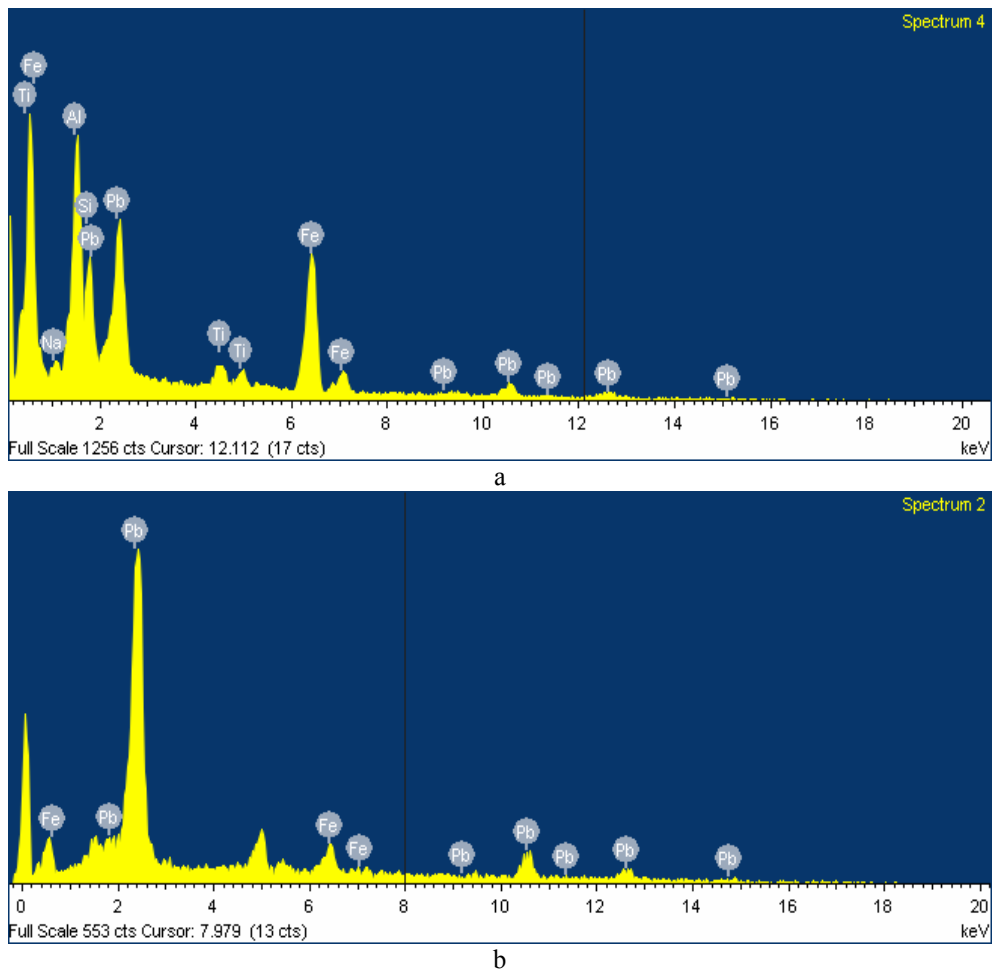
3.6. Kết quả nghiên cứu ban đầu bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)

Kết quả nghiên cứu EDS được thực hiện trên máy S4800 - HITACHI cho thấy Pb được hấp phụ lên bề mặt vật liệu và nằm trên các tinh thể goethite (điểm spectrum 2, diện tích spectrum 4) (hình 10).

Tại vùng nghiên cứu (hình 10a và 11a) chủ yếu là các nguyên tố cấu thành vật liệu là Fe, Al, Na, Si và có một ít Pb. Ở vùng đó hay điểm đều cho thấy Pb phân bố trên bề mặt vật liệu. Đặc biệt là trong tinh thể goethite hình que (hình 10b điểm spectrum 2, hình 11b) chủ yếu là Pb và Fe.



Hình 10. Hình ảnh bề mặt BVNQ sau khi hấp phụ Pb: a) vùng được đo thành phần các nguyên tố bằng phương pháp EDS; b) điểm đo thành phần các nguyên tố bằng phương pháp EDS



Hình 11. Phổ đo thành phần các nguyên tố bằng phương pháp EDS: a) vùng được đo thành phần các nguyên tố bằng phương pháp EDS; b) điểm đo thành phần các nguyên tố bằng phương pháp EDS

4. Kết luận

Với kết quả thu được trong nghiên cứu hấp phụ mẽ này cho thấy hạt vật liệu chế tạo từ bùn đỏ hứa hẹn sẽ là vật liệu tốt có khả năng xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước thải, thân thiện với môi trường, có khả năng hấp phụ cao, giá thành rẻ, phù hợp với điều kiện Việt Nam.

Các kết quả vẫn đang tiếp tục được thực hiện và sẽ được công bố trong các bài báo tiếp theo. Cần tiếp tục tiến hành nghiên cứu khả năng hấp phụ của các hạt vật liệu chế tạo đối với các chất độc hại khác như dầu, mỡ, chất dioxin, thuốc bảo vệ thực vật, thuốc nhuộm, nitrat, các loại khí độc,... để có thể mở rộng phạm vi ứng dụng và đưa vào sản xuất.

Lời cảm ơn: Công trình này là kết quả của đề tài KC.02.25/06-10 thuộc chương trình khoa học công nghệ trọng điểm cấp nhà nước KC.02/06-10.

Cảm ơn các thành viên phòng Hóa Phân tích - Quang phổ, Viện Địa chất đã giúp thực hiện các công việc của đề tài này.

TÀI LIỆU DẪN

[1] Kwon, Jang Soon, 2003: Geochemical investigation of the removal of aqueous heavy metals (Pb, Zn, Cu, Cd) by scoria from Jeju, Korea - Korea University. (Thesis for the Degree Master).

[2] M. I. Panayotova, 2001: Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from waste water by use of zeolite. *Waste Management* 21; 671-676.

[3] Nguyễn Trung Minh, Nguyễn Đức Chuy, Nguyễn Thu Hoà, Lê Quốc Khuê, Cù Sỹ Thắng, Nguyễn Thị Thu, Nguyễn Kim Thường, Nguyễn Trung Kiên, Đoàn Thị Thu Trà, Phạm Tích Xuân, Cù Hoài Nam, 2009: Kết quả bước đầu xác định điểm điện tích không của Bazan Phước Long, Tây Nguyên bằng phương pháp đo pH. *Tạp chí Địa chất*, loạt A, Số 313/7-8/2009. Tr. 47-55.

[4] Nguyễn Trung Minh, Nguyễn Đức Chuy, Cù Sỹ Thắng, Nguyễn Thị Thu, Nguyễn Kim Thường, Nguyễn Trung Kiên, Trần Thị Thu Phương, Nguyễn Kim Thùy, Nguyễn Văn Thành, Huỳnh Minh Trí, Seong-Taek Yun, 2010: Bùn đỏ bauxit tây Nguyên: Vật liệu xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước thải. *Tạp chí Địa chất*, loạt A, số 320, 9-10/2010, tr. 227-235.

[5] Yuh-Shan Ho, 2006: Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear Methods. *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 15, No. 1. P. 81-86.

[6] Railsback's some fundamentals of mineralogy and geochemistry. LBR 8150 point zero charge 05 9/2006.

SUMMARY

Applications of modified granular red mud of refining Bao Loc bauxite for waste water treatment

Red mud is a solid waste product of exploiting and refining bauxite. There were many of researches of Red mud in order to remove a part or a whole by using useful components as well. Bao Loc red mud is a solid waste product of exploiting Bao Loc - Tay Nguyen bauxite. Studying of developing the products derived from red mud plays an important and urgent role to satisfy two current proposes: (1) To reduce the waste products of the exploiting and refining process bauxite; (2) To take advantage of redundant waste products of the exploiting process in order to produce new materials which can be used for treating heavy metals as well as other poisons in the environment. It is the real and pressing requirement in developed economic area of Tay Nguyen and many of other provinces such as Ha Giang, Cao Bang, Lang Son and the coastal zone of central region.

In this research, we have carried out the plan of taking advantage of useful components from red mud to produce a new material being of treating heavy metals ability and eco-friendly properties for developing stably. In addition, it also has a good ability of adsorbing with low cost and suitable to Vietnam climate. The initial results of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, As) adsorbing as well as the chemical, physical, isothermal absorbing parameters indicate the ability of using red mud in waste water treatment. In this paper, the detailed result of treating Pb ion has been shown. Red mud was mixed with some kinds of additive materials (as carbon, kaolin, liquid glass Na_2SiO_3) in appropriate ratios before adding amount of suitable water and burned.

The adsorption capacity (Q_e) of material BVNQ for ion Pb^{2+} is 21.7 (mg/g) and reach to the number 68.73% to remove Pb. It can be chosen for waste water treatment technology.