

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION Cu^{2+} CỦA TRO BAY PHẢI LẠI BIẾN TÍNH

Nguyễn Tuấn Dung*, Nguyễn Thanh Mỹ, Trần Thị Minh Huyền,
Vũ Xuân Minh

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: ndung@itt.vast.vn

Đến Tòa soạn: 10/5/2012; Chấp nhận đăng: 20/3/2013

TÓM TẮT

Tro bay Phải Lại (FA) được biến tính hóa học bằng dung dịch HCl và NaOH 2M ở 50 °C trong 24 giờ. Kết quả cho thấy tro bay biến tính bằng NaOH (FA-NaOH) có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn hơn rất nhiều so với tro bay thô và tro bay biến tính bằng HCl (FA-HCl). Đồng thời ảnh FE-SEM cũng chứng tỏ sau khi biến tính bằng NaOH, những hạt tro bay với hình dạng cầu, trơn nhẵn đã trở nên nhám, sần sùi, điều này không quan sát thấy trong trường hợp FA-HCl. Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ cation Cu^{2+} trong nước đã chỉ ra rằng FA-NaOH có hiệu suất tách loại tăng lên đáng kể, với dung dịch chứa 300 mg/L Cu^{2+} , giá trị này tăng từ 1,05 % lên tới 82,05 %. Khả năng hấp phụ tăng theo pH dung dịch và đạt cân bằng rất nhanh, chỉ sau 15 phút. Các số liệu hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu FA-NaOH tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại đạt 80 mg/g.

Từ khóa: tro bay Phải Lại, biến tính hóa học, hấp phụ Cu^{2+} .

1. MỞ ĐẦU

Trong hệ thống điện ở nước ta, lượng điện cung cấp từ các nhà máy nhiệt điện vẫn luôn chiếm một tỷ phần quan trọng. Theo Quy hoạch phát triển điện lực quốc gia giai đoạn 2011 - 2020, tới năm 2020 công suất của các nhà máy nhiệt điện than chiếm tới 48 % tổng sản lượng điện cả nước [1]. Các nhà máy này hoạt động mỗi năm thải ra hàng triệu tấn tro bay, gây một sức ép lớn cho môi trường. Cho đến nay, ngay ở các nước phát triển, lượng tro bay được tái sử dụng vẫn còn ít, chủ yếu trong sản xuất xi măng và vật liệu xây dựng [2]. Việc nghiên cứu phát triển các hướng ứng dụng khác của tro bay đang được các nhà khoa học hết sức quan tâm, đặc biệt là hướng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý nước thải [3].

Đồng với một lượng nhỏ là yếu tố cần thiết cho cơ thể người và động vật, tuy nhiên khi vượt quá ngưỡng cho phép đồng có thể gây một số bệnh về thần kinh, gan, thận, lượng lớn hấp thụ qua đường tiêu hoá có thể gây tử vong. Vì vậy việc xử lý, tách loại đồng trong nước ô nhiễm là vấn đề cấp thiết và có ý nghĩa. Tro bay tự nhiên có dung lượng hấp phụ đồng không cao [3, 4], để cải thiện khả năng hấp phụ người ta thường chuyển hóa tro bay thành zeolit bằng cách nung với kiềm ở nhiệt độ khoảng 600 °C [5, 6].

Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} của tro bay nhà máy nhiệt điện Phả Lại và ảnh hưởng của quá trình xử lý axit, xử lý kiềm ở nhiệt độ thấp tới hiệu suất hấp phụ của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo vật liệu hấp phụ

Sử dụng tro bay (FA) của Nhà máy sản xuất tro bay Phả Lại loại nhỏ mịn (kích thước hạt cỡ $10 \mu\text{m}$), cho 10g vào 20 mL dung dịch HCl và NaOH nồng độ 2 M, khuấy liên tục ở 50°C trong 24 giờ. Rửa sạch sản phẩm bằng nước cất tới môi trường trung tính, sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong 24 giờ, thu được tro bay FA-HCl và FA-NaOH. Hình thái cấu trúc của tro bay trước và sau khi biến tính được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) trên thiết bị Hitachi 4800 (Nhật Bản). Diện tích bề mặt riêng được xác định theo phương pháp BET trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000.

2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cu^{2+}

Các thí nghiệm nghiên cứu hấp phụ được thực hiện tại nhiệt độ phòng trong điều kiện hấp phụ tĩnh với 0,1 g vật liệu trong 25 mL dung dịch Cu^{2+} được pha từ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck). Nồng độ Cu^{2+} trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử hiện màu Sodium bicinchoninate (của hãng Hach) tại bước sóng 560 nm trên máy Hach DR/2010.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

3.1. Chế tạo vật liệu hấp phụ

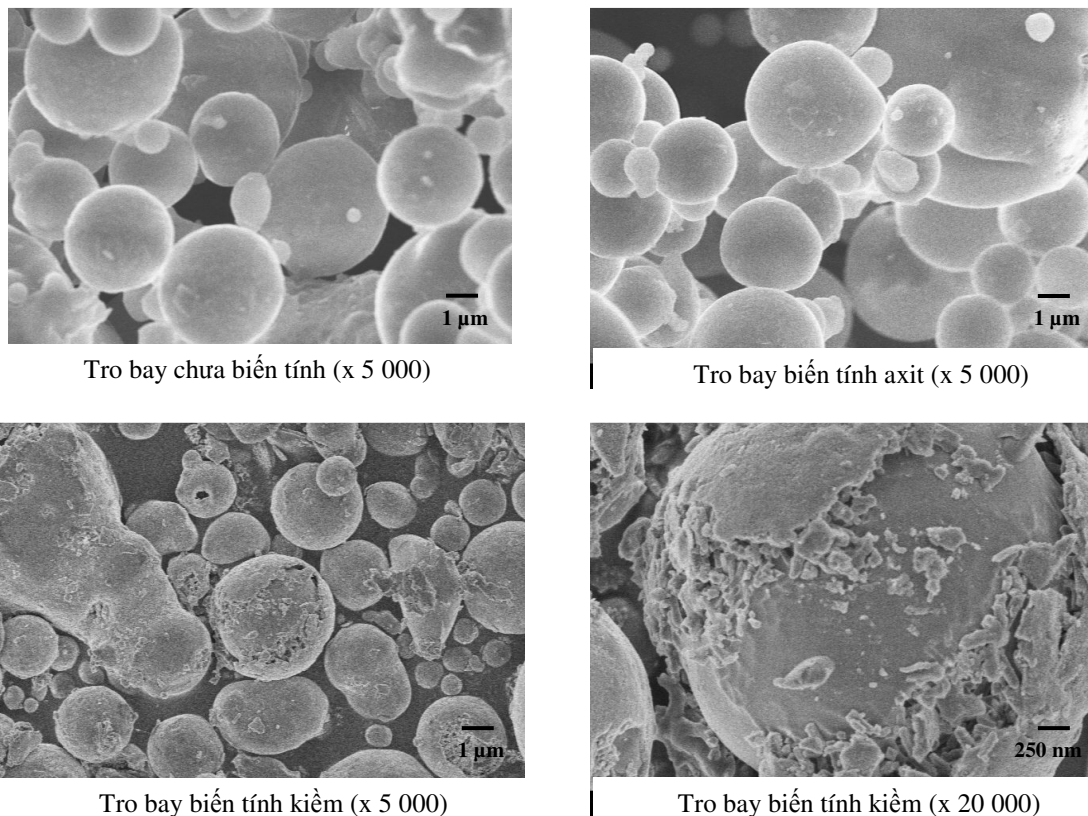
Tro bay (FA) được biến tính bằng các dung dịch HCl và NaOH nồng độ 2 M ở nhiệt độ 50°C trong 24 giờ, rửa sạch, sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong 24 giờ, thu được tro bay FA-HCl và FA-NaOH. Để xác định diện tích bề mặt riêng, các mẫu tro bay được hút sạch khí trong buồng đo tại nhiệt độ 300°C trong vòng 4 giờ trước khi tiến hành thực nghiệm hấp phụ - giải hấp phụ khí nitơ trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000. Diện tích bề mặt riêng được xác định theo phương trình BET, thể tích lỗ xốp được tính toán theo phương pháp BJH. Kết quả thu được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1. Kết quả đo diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp.

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Thể tích lỗ xốp (cm^3/g)
FA	1,16	0,0030
FA-HCl	2,69	0,0031
FA-NaOH	40,94	0,1357

Từ bảng 1 ta thấy sau khi xử lý axit, diện tích bề mặt riêng của tro bay tăng nhẹ, nhưng thể tích lỗ xốp gần như không thay đổi. Nhưng trường hợp xử lý bằng kiềm cho kết quả khác hẳn: diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp đều tăng mạnh, lớn gấp cỡ 40 lần so với khi chưa xử lý. Các phân tích hình thái cấu trúc của tro bay đã minh họa cho kết quả này. Quan sát ảnh kính hiển vi phát xạ trường (FE-SEM) của các mẫu FA, FA-HCl, FA-NaOH trình bày trên hình 1, ta

thấy sau khi xử lí axit, tro bay gần như vẫn giữ nguyên hình dạng ban đầu là những quả cầu với bề mặt trơn nhẵn. Trong khi đó tro bay sau khi biến tính bằng kiềm có bề mặt trở nên nhám và sần sùi, khác hẳn hình dáng ban đầu.



Hình 1. Ảnh FE-SEM của các mẫu tro bay trước và sau khi biến tính.

3.2. Quá trình hấp phụ Cu^{2+}

3.2.1. Ảnh hưởng của điều kiện biến tính

Các mẫu tro bay ban đầu (FA), tro bay xử lí axit (FA-HCl) và tro bay xử lí kiềm (FA-NaOH) được khảo sát khả năng hấp phụ với dung dịch chứa ion Cu^{2+} nồng độ 300 mg/L, thời gian hấp phụ là 15 phút, nồng độ chất hấp phụ là 4 g/L. Xác định hàm lượng Cu^{2+} còn lại trong dung dịch sau khi hấp phụ (C_f), từ đó xác định hiệu suất (H) và dung lượng hấp phụ (q). Các kết quả thu được trình bày trên bảng 2.

Bảng 2. Kết quả hấp phụ Cu^{2+} của các mẫu tro bay.

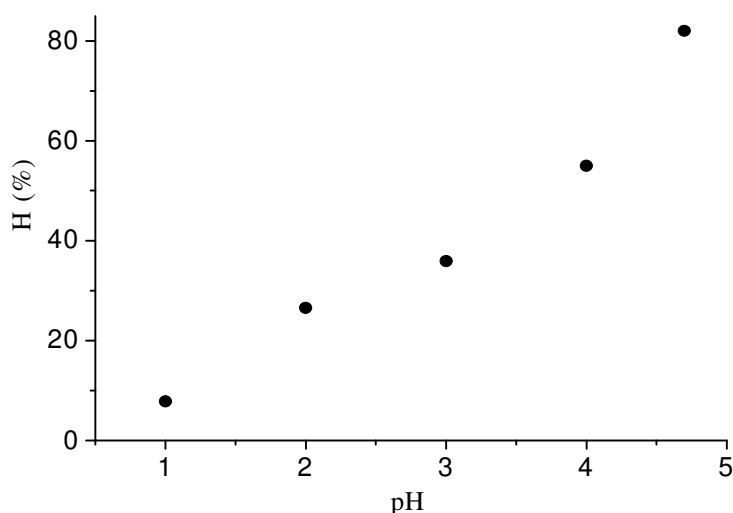
Mẫu	C_f (mg/L)	H (%)	q (mg/g)
FA	296,85	1,05	0,79
FA-HCl	270,45	9,85	7,39
FA-NaOH	53,85	82,05	61,54

Từ bảng 2 ta thấy hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} của tro bay rất thấp, đối với dung dịch chứa 300 mg/L ion Cu^{2+} , sau 15 phút chỉ tách loại được cỡ 1 %. Sau khi xử lý axit, hiệu suất hấp phụ tăng lên (cỡ 10 %) nhưng không thể so sánh được với trường hợp xử lý bằng kiềm: hiệu suất tách loại là 82 %.

Chúng tôi tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố: độ pH, thời gian tiếp xúc, nồng độ ion ban đầu, tới khả năng hấp phụ của tro bay xử lý kiềm.

3.2.2. Ảnh hưởng của pH

Chúng tôi nghiên cứu khả năng hấp phụ Cu^{2+} của 0,1 g FA-NaOH trong 25 mL dung dịch chứa Cu^{2+} nồng độ 300 mg/L, thời gian hấp phụ là 15 phút, độ pH của dung dịch là 4,7. Sử dụng HCl để giảm pH dung dịch xuống tới giá trị pH = 1. Kết quả khảo sát sự thay đổi của hiệu suất hấp phụ theo pH dung dịch được biểu diễn trên hình 2.



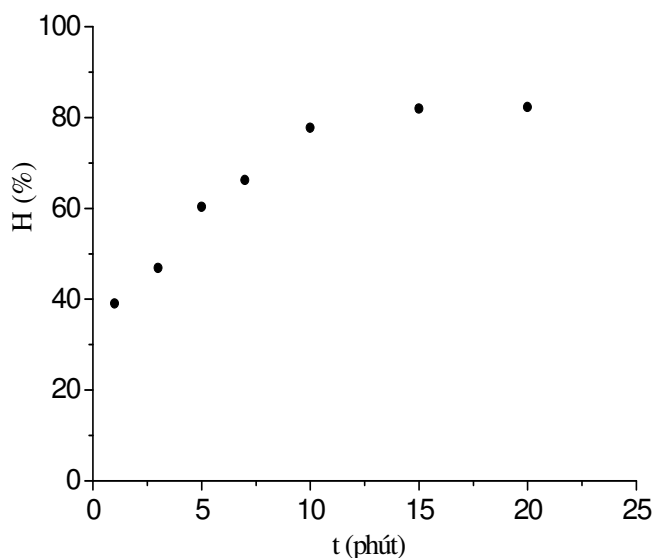
Hình 2. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} của FA-NaOH.

Từ hình 2 ta thấy khả năng hấp phụ Cu^{2+} của vật liệu giảm khi pH giảm. Tại pH = 1, hiệu suất hấp phụ đạt rất thấp, chỉ còn 7,8 %. Chúng tôi không khảo sát các trường hợp pH > 4,7 vì khi tăng pH bằng cách cho thêm NaOH sẽ sinh ra kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi giữ nguyên không thay đổi pH của dung dịch.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Chúng tôi tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ theo thời gian của FA-NaOH, hàm lượng chất hấp phụ được giữ nguyên là 4 g/L, nồng độ Cu^{2+} ban đầu là 300 mg/L. Giá trị hiệu suất hấp phụ H (%) được xác định theo thời gian và trình bày trên hình 3.

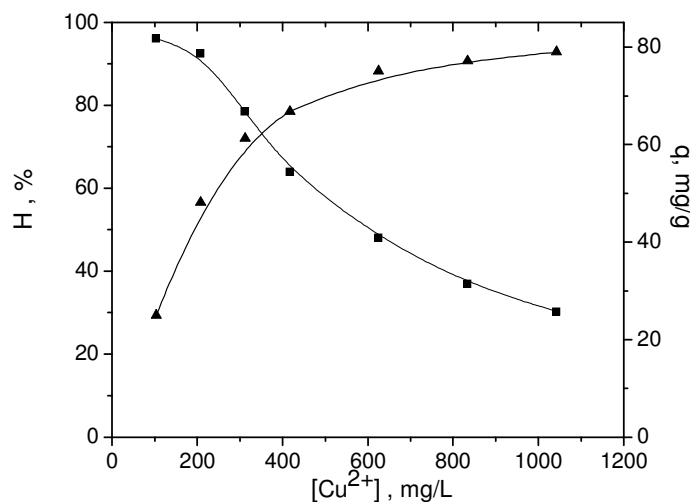
Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ Cu^{2+} diễn ra khá nhanh, chỉ sau 10 phút hiệu suất hấp phụ đã đạt 77,7 %, sau đó chỉ tăng nhẹ, sau 5 phút tiếp theo H đạt 82 %, và sau 5 phút nữa thì H lại giảm nhẹ, còn 75,3 %. Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi tiến hành hấp phụ trong 15 phút.



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc tới quá trình hấp phụ.

3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ ion Cu^{2+} ban đầu

Chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ Cu^{2+} với nồng độ ban đầu thay đổi từ 100 – 1000 mg/L, lượng FA-NaOH được giữ nguyên là 4 g/L và thời gian hấp phụ là 15 phút. Các thông số C_i , H và q được xác định và trình bày trên hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ ion Cu^{2+} ban đầu tới quá trình hấp phụ.

Từ hình 4 ta thấy khi nồng độ Cu^{2+} tăng, hiệu suất hấp phụ giảm. Với trường hợp nồng độ thấp, 100 mg/L, hiệu suất hấp phụ đạt tới 96 %. Trong khi đó giá trị dung lượng hấp phụ q tăng

dần theo chiều tăng nồng độ Cu^{2+} , tuy nhiên q chỉ tăng tới một giá trị nào đó rồi dần ổn định. Điều này chứng tỏ sự hấp phụ ion Cu^{2+} trên bề mặt vật liệu là hấp phụ đơn lớp.

3.2.5. Nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

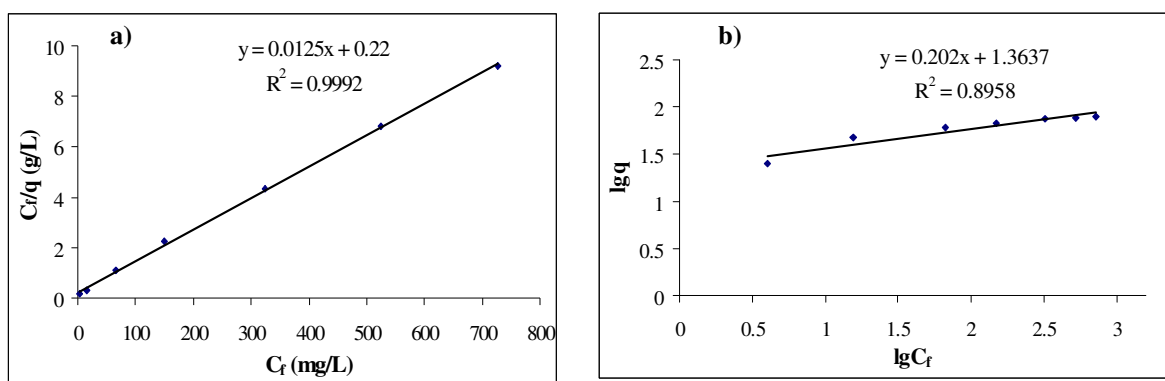
Động học của quá trình hấp phụ được nghiên cứu dựa trên hai mô hình hấp phụ là đẳng nhiệt Langmuir (phương trình 1) và đẳng nhiệt Freundlich (phương trình 2).

$$q = q_{\max} \frac{K_L C_f}{1 + K_L C_f} \quad \text{hay} \quad \frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_f + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (1)$$

$$q = K_F C_f^{\frac{1}{n}} \quad \text{hay} \quad \lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_f \quad (2)$$

trong đó: q là dung lượng hấp phụ cân bằng của chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ (mg/g); C_f là nồng độ cân bằng của ion chất bị hấp phụ còn lại trong dung dịch (mg/L); q_{\max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg); K_F , n là hằng số Freundlich.

Các kết quả phân tích quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trên tro bay biến tính FA-NaOH được biểu diễn trên đồ thị theo hai mô hình: Langmuir và Freundlich (hình 5).



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình a) Langmuir và b) Freundlich.

Từ hai đồ thị trên hình 5a và 5b, ta có thể xác định các hằng số đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich và trình bày trên bảng 3.

Bảng 3. Các hằng số đẳng nhiệt hấp phụ.

Đẳng nhiệt Langmuir			Đẳng nhiệt Freundlich		
R ²	K _L (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²	K _F (mg/g)	n
0,9992	0,057	80,00	0,8958	23,105	4,95

Từ hệ số tương quan của phương trình hồi quy (R^2) xác định được (bảng 3), chứng tỏ mô hình đẳng nhiệt Langmuir thích hợp với FA-NaOH hơn đẳng nhiệt Freundlich. Như vậy quá trình

hấp phụ Cu^{2+} lên bề mặt FA-NaOH là hấp phụ đơn lớp, không có tương tác giữa các phân tử hấp phụ. Dung lượng hấp phụ Cu^{2+} của FA-NaOH đạt rất cao, $q_{\text{max}} = 80 \text{ mg/g}$, chính là do vật liệu có diện tích bề mặt riêng BET và thể tích lỗ xốp lớn. Kết quả này tốt hơn nhiều so với công bố của S.C. Kot và cộng sự khi chuyển hóa tro bay thành zeolit, q_{max} đạt $50,45 \text{ mg/g}$ [7].

4. KẾT LUẬN

Tro bay Phá Lại biến tính ở nhiệt độ thấp ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) bằng dung dịch NaOH 2 M có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp tăng mạnh, lớn gấp cỡ 40 lần so với ban đầu. Trường hợp xử lý tro bay bằng dung dịch HCl 2 M không thu được kết quả tương tự. Ảnh FE-SEM cũng cho thấy sau khi xử lý kiềm, bề mặt tro bay trở nên nhám, sần sùi, không trơn nhẵn như trước khi biến tính hay xử lý axit. Điều này đã cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} của tro bay: đối với dung dịch chứa 300 mg/L ion Cu^{2+} , sau 15 phút, hiệu suất tách loại Cu^{2+} tăng từ 1 % lên đến 82 %.

Kết quả nghiên cứu quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} của FA-NaOH cho thấy hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất tại $\text{pH} = 4,7$, với pH thấp hơn hiệu suất hấp phụ giảm mạnh. Quá trình hấp phụ đạt cân bằng sau 15 phút và tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cao nhất đạt 80 mg/g .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Quy hoạch phát triển điện lực quốc gia giai đoạn 2011-2020 <http://www.baodientu.chinhphu.vn/>.
2. Malhotra V. M., Valimbe P. S., Wright M. A. – Effects of fly ash and bottom ash on the frictional behavior of composites, *Fuel* **81** (2002) 235-244.
3. Wang S., Wu H. - Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials* **B136** (2006) 482–501.
4. Alinnor I. J. - Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash, *Fuel* **86** (2007) 853–857.
5. Nguyễn Đức Chuy, Trần Thị Mây, Nguyễn Thị Thu - Nghiên cứu chuyển hóa tro bay Phá Lại thành sản phẩm chứa zeolit và một số tính chất đặc trưng của chúng, *Tạp chí khoa học, Trường ĐHSP Hà Nội* **4** (2002) 63-67.
6. Tạ Ngọc Đôn, Võ Thị Liên - Zeolit từ tro bay: Tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng. II- Nghiên cứu chuyển hoá tro bay thành sản phẩm chứa zeolit P1 trong điều kiện mềm, *Tạp chí Hóa học và ứng dụng* **3** (2005) 24-27.
7. Hui K. S., Chao C. Y., Kot S. C. - Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite. 4A and residual products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials* **127** (2005) 89-101.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE ION Cu^{2+} ADSORPTION ON MODIFIED PHA LAI FLY ASH

Nguyen Tuan Dung*, Nguyen Thanh My, Tran Thi Minh Huyen, Vu Xuan Minh

Institute of Tropical Technology, VAST, 18 Hoang QUoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

*Email: ndung@itt.vast.vn

Pha Lai fly ash was chemically modified with HCl and NaOH 2 M solutions at 50 °C within 24 h. It was found that the NaOH-treated fly ash (FA-NaOH) had a much greater specific area (SSA) and pore volume than the HCl-treated fly ash (FA-HCl) and untreated fly ash (FA). The FE-SEM images showed that after the NaOH treatment, FA changes its shape of smooth balls into the rough surfaces, but not in the case of FA-HCl. The treated and untreated fly ash samples were tested for the copper adsorption in aqueous solution. The results showed that modifying fly ash with NaOH solution would significantly enhance the removal efficiency of copper ion, from 1.05 % to 82.05 % for the case of 300 mg/L ion Cu^{2+} solution. The Cu^{2+} adsorption capacity increased with pH and initial Cu^{2+} concentration, the sorption capacity of FA-NaOH could reach 80mg/g. The adsorption isotherm data could be well fitted by Langmuir model.

Keywords: Pha Lai fly ash, chemically modification, Cu^{2+} adsorption.