

NGHIÊN CỨU HOẠT HÓA Bùn ĐỎ BẰNG AXIT SULFURIC VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Cr(VI)

Vũ Xuân Minh¹, Nguyễn Thanh Mỹ¹, Lê Thị Mai Hương², Nguyễn Tuấn Dung^{1*}

¹Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 27-12-2014; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

In this study, the red mud from Alumina Tan Rai Plant (M0) is activated by 2 M H₂SO₄ solution with the ratio of liquid/solid was 1 ml/g (M1) and 2 ml/g (M2). SEM analysis demonstrated the similar morphologies of the three samples, but BET results showed an increase of specific surface area after acid activation. EDX analysis indicated the significantly decrease of the Al, Na and Si contains after activation. Adsorption characteristics of Cr(VI) on red mud surface were investigated in bath, changing various factors such as pH, contact time and Cr(VI) concentration. The results showed that adsorption capacity of activated red mud was much higher than raw red mud, the best removal efficiency obtained at pH 5.6, the adsorption approach the equilibrium after 60 minutes, and the Freundlich isotherm model fits well this process.

Keywords. Tan Rai red mud, Cr(VI) adsorption, acid activation, sulphuric acid.

1. MỞ ĐẦU

Các nhà máy tinh chế quặng bauxit theo công nghệ Bayer luôn kèm theo lượng phụ phẩm lớn, đó là bùn đỏ, một loại chất thải tiềm ẩn nguy cơ ô nhiễm môi trường, cần được quản lý chặt chẽ và tái sử dụng. Trong nhiều hướng ứng dụng bùn đỏ, khả năng tái sử dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý nước gần đây được đông đảo các nhà khoa học quan tâm [1]. Nhiều nghiên cứu cho thấy bùn đỏ hấp phụ kim loại nặng khá tốt. Để tăng dung lượng hấp phụ, bùn đỏ có thể hoạt hóa bằng nhiều phương pháp khác nhau như: bằng axit, nhiệt, hay hoạt hóa kết hợp.

Crom hóa trị 6 được coi là một trong những chất ô nhiễm có độc tính thuộc loại cao nhất, Cr(VI) thường có trong nước thải của nhiều ngành công nghiệp phổ biến như luyện kim, thuộc da, mạ điện, dệt nhuộm, ... Các nghiên cứu khả năng xử lý Cr(VI) của bùn đỏ cho thấy dung lượng hấp phụ không cao, cần phải hoạt hóa. Erdem và cộng sự [2] đã chỉ ra rằng xử lý nhiệt có thể tăng khả năng hấp phụ Cr(VI), tuy nhiên hiệu suất vẫn còn thấp: chỉ tách loại được tối đa là 64,9 % dung dịch Cr(VI) nồng độ 10 mg/l, tại pH = 2, với lượng chất hấp phụ là 20g/l, trong thời gian 180 phút. Một số công trình khác xử lý bùn đỏ bằng axit sunfuric, cho thấy sau khi hoạt hóa diện tích bề mặt riêng tăng lên và khả năng hấp phụ asen [3], photphat [4], chất màu [5] được cải

thiện đáng kể. Huỳnh Kỳ Phương Hà và cộng sự đã sử dụng bùn đỏ Tân Bình, hoạt hóa bằng axit sunfuric, diện tích bề mặt riêng tăng từ 67,81 m²/g lên 241,879 m²/g, dung lượng hấp phụ asen tăng lên và đạt 3,135 mg/g [3].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng bùn đỏ của nhà máy Alumin Tân Rai, hoạt hóa bằng axit sunfuric, và khảo sát ảnh hưởng của quá trình hoạt hóa đến khả năng hấp phụ ion Cr(VI).

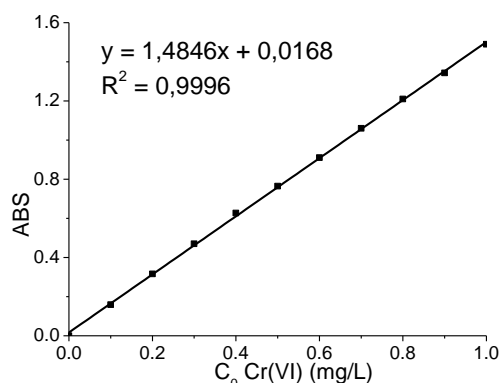
2. THỰC NGHIỆM

Chuẩn bị vật liệu hấp phụ: Trong nghiên cứu này, bùn đỏ lấy từ nhà máy Alumin Tân Rai (pH khoảng 11,5), ký hiệu là M0, được hoạt hóa bằng dung dịch H₂SO₄ 2 M, tỷ lệ lỏng/rắn (dung dịch H₂SO₄ 2 M/bùn đỏ) là 1 ml/g và 2 ml/g, khuấy và gia nhiệt đến 80 °C, để phản ứng hòa tách diễn ra trong 1 giờ. Sau khi lọc thu được các mẫu bùn đỏ hoạt hóa tương ứng là M1 và M2, rửa sạch nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở 105 °C trong 24 giờ trước khi sử dụng. Phần dịch lọc có chứa các muối vô cơ Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃ có thể dùng để sản xuất chất keo tụ trong một nghiên cứu khác.

Nghiên cứu tính chất của vật liệu: Các mẫu bùn đỏ trước và sau khi hoạt hóa M0, M1, M2 được phân tích kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Nova Nano

SEM-FEI 450 tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên–ĐHQGHN, xác định diện tích bề mặt riêng BET trên thiết bị Micromeritics TriStar 3.000 tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cr(VI): Dung dịch chứa ion Cr(VI) được pha trong phòng thí nghiệm từ muối $K_2Cr_2O_7$ tinh khiết. Thử nghiệm hấp phụ tĩnh được thực hiện ở nhiệt độ phòng và khuấy với tốc độ 70 vòng/phút. Nồng độ Cr(VI) trong dung dịch được phân tích bằng phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử diphenylcacbazit. Hình 1 trình bày đường chuẩn thiết lập giữa độ hấp thụ quang tại bước sóng 540 nm và nồng độ Cr(VI) trong dung dịch.



Hình 1: Đường chuẩn xác định nồng độ Cr(VI)

Khả năng hấp phụ được đánh giá thông qua giá trị hiệu suất H (%) và dung lượng hấp phụ q (mg/g) tính theo công thức sau:

$$H = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (\%) \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot 10^{-3}}{m} \quad (\text{mg/g}) \quad (2)$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g); H là hiệu suất hấp phụ (%); C_0 là nồng độ Cr(VI) ban đầu (mg/l); C_e là nồng độ Cr(VI) tại thời điểm hấp phụ đạt cân bằng (mg/l); V là thể tích dung dịch Cr(VI) (ml); m là khối lượng chất hấp phụ (g).

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được phân tích dựa trên trên hai mô hình phổ biến là Langmuir (phương trình 3) và Freundlich (phương trình 4), từ đó xác định được cơ chế hấp phụ và dung lượng hấp phụ cực đại.

$$q = q_{\max} \frac{K_L C_f}{1 + K_L C_f}$$

$$\text{hay} \quad \frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_f + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (3)$$

$$q = K_F C_f^{\frac{1}{n}}$$

$$\text{hay} \quad \lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_f \quad (4)$$

Trong đó: q: dung lượng hấp phụ cân bằng của chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ (mg/g).

C_f : nồng độ cân bằng của ion chất bị hấp phụ (mg/l).

q_{\max} : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g).

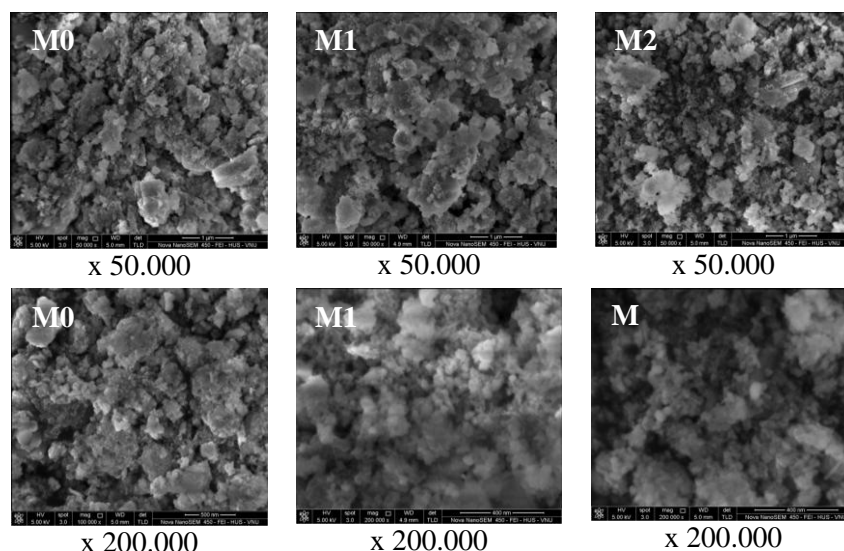
K_L : hằng số hấp phụ Langmuir (l/mg).

K_F, n : hằng số Freundlich.

3. KẾT QUẢ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu tính chất vật liệu

Hình thái cấu trúc của các mẫu bùn đỏ thô (M0), bùn đỏ hoạt hóa axit M1 và M2 được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và trình bày trên hình 2.

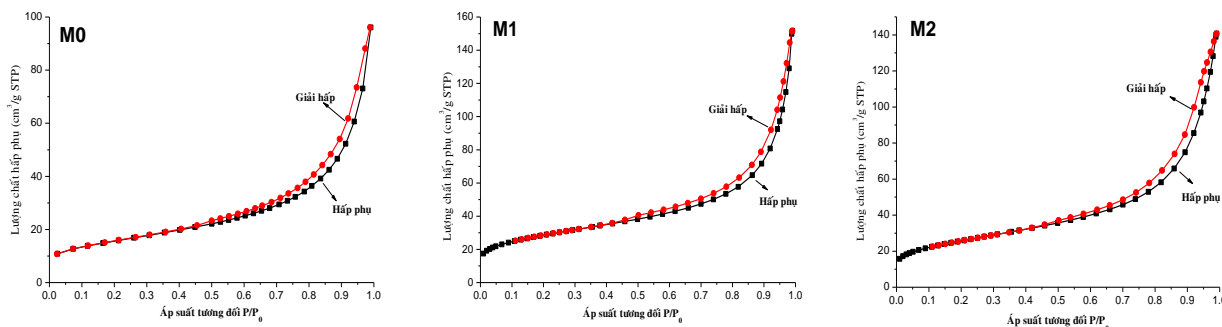


Hình 2: Ảnh SEM của bùn đỏ trước và sau khi hoạt hóa, độ phóng đại 50.000 và 200.000 lần

Quan sát hình 2 cho thấy, không có sự khác biệt rõ rệt về hình thái cấu trúc của bùn đỏ trước và sau khi hoạt hóa bằng axit H₂SO₄. Cả 2 mẫu M1 và M2 có vẻ xốp hơn mẫu M0 nhưng không nhiều.

Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng theo BET sẽ cung cấp thông tin chính xác hơn về bề

mặt vật liệu. Hình 3 trình bày kết quả thực nghiệm hấp phụ-giải hấp nitơ của các mẫu bùn đỏ trước và sau khi hoạt hóa. Ta thấy các đường hấp phụ và giải hấp thu được đều thuộc kiểu VI, V theo phân loại của IUPAC, đa số lỗ xốp của vật liệu có kích thước trung bình.



Hình 3: Đường hấp phụ giải hấp nitơ và phân bố kích thước lỗ xốp của bùn đỏ

Từ kết quả đẳng nhiệt hấp phụ N₂ có thể xác định được diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) của vật liệu thông qua phương trình BET. Kết quả tính toán được trình bày trong bảng 1 cho thấy, sau khi hoạt hóa S_{BET} tăng lên gần gấp đôi, mẫu M2 có S_{BET} giảm nhẹ so với mẫu M1. Trong bùn đỏ có chứa nhiều thành phần oxit kim loại khác nhau, chủ yếu là sắt, nhôm, silic. Khi hoạt hóa bằng axit H₂SO₄ các oxit kim loại sẽ hòa tách một phần, dẫn đến hình thành các mao quản nhỏ và diện tích bề mặt tăng. Tuy nhiên, nếu tăng lượng H₂SO₄ có thể sẽ hòa tan thêm các kim loại khó tan hơn nhôm, kích thước lỗ xốp rộng hơn, nên diện tích bề mặt riêng lại hơi giảm.

Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu

Mẫu	M0	M1	M2
S _{BET} (m ² /g)	54,67	100,91	91,56

Thành phần nguyên tố của bùn đỏ thô (mẫu M0), bùn đỏ hoạt hóa M1, M2 được phân tích bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) và trình bày trên bảng 2. Kết quả cho thấy, sau khi hoạt hóa bằng axit H₂SO₄ 2 M, hàm lượng các nguyên tố Al, Na, Si giảm khá nhiều, trong khi đó hàm lượng Fe, S, Ca, Ti tăng lên.

3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cr(VI)

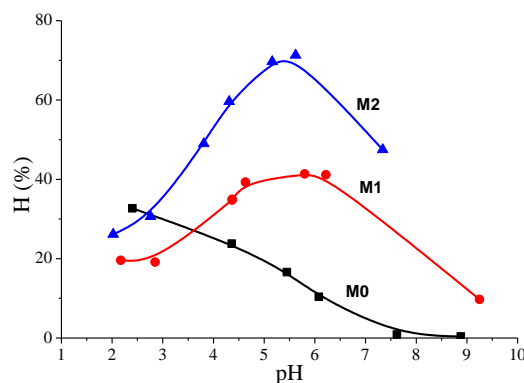
3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Khả năng hấp phụ Cr(VI) của các mẫu bùn đỏ được khảo sát trong dung dịch Cr(VI) nồng độ 10 mg/l có pH thay đổi từ 2 đến 10, lượng chất hấp phụ sử dụng là 10 g/l và thời gian hấp phụ là 120 phút.

Kết quả thu được trình bày trên hình 4.

Bảng 2: Thành phần các nguyên tố trong bùn đỏ theo kết quả EDX

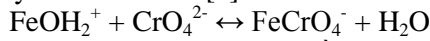
Nguyên tố	M0	M1	M2
Al	6,22	5,47	3,96
Fe	17,35	17,77	18,61
O	62,54	63,69	65,98
Na	7,1	5,45	2,44
Mg	0,59	0,29	-
Si	2,34	1,88	0,37
P	0,14	0,10	0,08
S	0,16	1,18	3,17
Ca	1,5	1,88	2,63
Ti	1,66	1,92	2,4
Cr	0,41	0,40	0,36



Hình 4: Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất hấp phụ Cr(VI) trên các mẫu bùn đỏ M0, M1 và M2

Từ hình 4 cho thấy, khả năng xử lý Cr(VI) của bùn đỏ tăng lên đáng kể sau khi hoạt hóa bằng axit

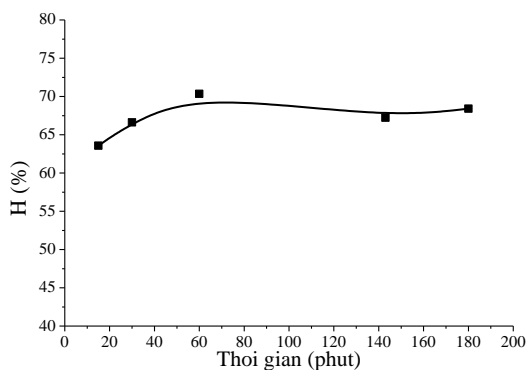
H₂SO₄, mẫu M2 hoạt tính hơn mẫu M1, hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất ở pH 5,6. Tại pH này Cr(VI) tồn tại dưới dạng anion CrO₄²⁻, có thể hấp phụ mạnh lên bề mặt bùn đỏ thông qua tương tác với các trung tâm sắt hydroxit như sau [6]:



Sau khi hoạt hóa, diện tích bề mặt riêng tăng, làm tăng khả năng hấp phụ của bùn đỏ. Tuy nhiên mẫu M2 có S_{BET} thấp hơn so với mẫu M1, nhưng hiệu suất hấp phụ lại cao hơn nhiều, chứng tỏ vai trò quan trọng của sắt làm trung tâm hấp phụ Cr(VI). Việc hòa tan nhôm mạnh hơn, dẫn đến lượng các tâm sắt tiếp xúc với dung dịch tăng nhiều hơn, tải trọng hấp phụ tăng lên.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Tiến hành hấp phụ trong dung dịch Cr(VI) nồng độ 10 mg/l tại pH 5,6, lượng M2 là 10 g/l. Hiệu suất hấp phụ được xác định theo thời gian và trình bày trên hình 5. Kết quả trên hình 5 cho thấy, quá trình hấp phụ diễn ra khá nhanh, đạt cân bằng đạt chỉ sau 60 phút.



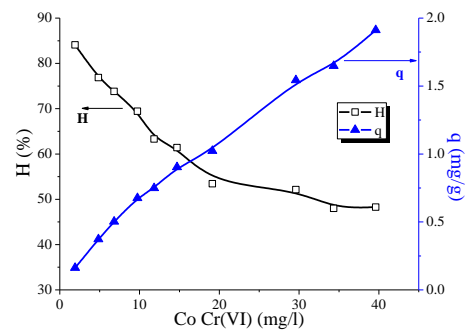
Hình 5: Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất hấp phụ Cr(VI) trên mẫu M2

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ Cr(VI) ban đầu

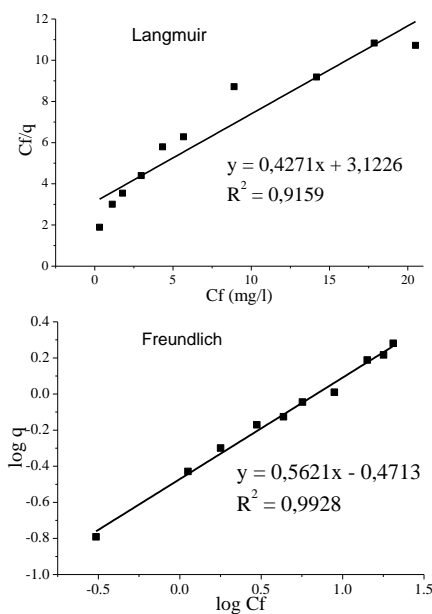
Khả năng hấp phụ Cr(VI) của mẫu bùn đỏ hoạt hóa M2 với nồng độ crom ban đầu thay đổi từ 2 đến 40 mg/l, lượng M2 là 10 g/l, pH 5,6, với các thông số C_f, H và q xác định tại thời điểm cân bằng được trình bày trên hình 6. Khi nồng độ Cr(VI) ban đầu tăng, hiệu suất hấp phụ H giảm dần và dung lượng hấp phụ q tăng dần.

Các dữ liệu thực nghiệm được phân tích theo 2 mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir được biểu diễn trên đồ thị với một trục là C_f, một trục là C_f/q, của phương trình Freundlich một trục là lgC, một trục là lgq, kết quả trình bày

trên hình 7.



Hình 6: Ảnh hưởng của nồng độ Cr(VI) ban đầu tới khả năng hấp phụ



Hình 7: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich

Từ các đồ thị trên hình 7 có thể xác định được hệ số tương quan của phương trình hồi quy (R²) và các thông số khác được trình bày trong bảng 3. Các kết quả thu được đã chứng tỏ rằng quá trình hấp phụ Cr(VI) của bùn đỏ hoạt hóa tương ứng tốt với mô hình Freundlich (R² = 0,9928). Đây là quá trình hấp phụ đa lớp.

Bảng 3: Các thông số của hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Đẳng nhiệt Langmuir			Đẳng nhiệt Freundlich		
q _{max} (mg/g)	K _L	R ²	n	K _F	R ²
2,34	0,1368	0,9159	1,78	0,3378	0,9928

4. KẾT LUẬN

Hoạt hóa bùn đỏ Tân Rai (M0) bằng axit H_2SO_4 2M với 2 tỉ lệ lỏng/rắn khác nhau là 1 ml/g (M1) và 2 ml/g (M2) cho kết quả phân tích SEM không khác biệt rõ rệt về hình thái cấu trúc của bùn đỏ trước và sau khi hoạt hóa, nhưng diện tích bề mặt riêng S_{BET} sau khi hoạt hóa tăng lên, do một số kim loại đã tan vào trong dung dịch. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp EDX cũng khẳng định điều này, hàm lượng nhôm, natri, silic giảm khá nhiều, sắt, canxi và titan tăng lên.

Khả năng xử lý ion $Cr(VI)$ của bùn đỏ hoạt hóa cao hơn hẳn so với bùn đỏ chưa hoạt hóa. Quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi ở pH 5,6, cân bằng hấp phụ đạt khá nhanh (sau 60 phút) và tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich.

Lời cảm ơn. Các tác giả xin chân thành cảm ơn Chương trình hỗ trợ cán bộ trẻ nghiên cứu khoa học của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, cảm ơn đề tài 05/HĐ-ĐT.13/CNMT đã hỗ trợ kinh phí để thực hiện công trình này.

Liên hệ: **Nguyễn Tuấn Dung**

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
E-mail: ndung@itt.vast.vn; Điện thoại: 0936162586.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yanju Liu, Ravi Naidu, Hui Ming. *Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases*, Geoderma, **163**, 1-12 (2011).
2. M. Erdem, HS. Altundoğan, F. Tümen. *Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite*, Minerals Engineering, **17**, 1045-1052 (2004).
3. Huynh Ky Phuong Ha, Tran Thi Ngoc Mai, Nguyen Le Truc. *A study activation process of red mud to use as an arsenic adsorbent*, ASEAN Engineering Journal, **1(4)**, 66-72 (2011).
4. B. Koumanova, M. Drame, M. Popangelova. *Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process*, Resources, Conservation and Recycling, **19**, 11-20 (1997).
5. Ratnamala G. M., VidyaShetty K., G. Srinikethan. *Optimization studies for removal of Remazol Brilliant Blue dye from aqueous solution using acid treated red mud*, International Journal of Current Engineering and Technology, 161-167 (2013).
6. Wang Yuhua, Lan Ye, Hu Yuehua. *Adsorption mechanisms of $Cr(VI)$ on the modified bauxite tailings*, Minerals Engineering, **21**, 913-917 (2008).