

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH ĐÁ ONG BẰNG LANTAN LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ XỬ LÝ ION FLORUA VÀ PHOTPHAT TRONG NƯỚC THẢI

Phương Thảo^{1*}, Đỗ Quang Trung¹, Đặng Thị Thu Hương¹, Công Tiến Dũng²

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

²Bộ môn Hóa, Khoa Đại học Đại cương, Trường Đại học Mỏ-Địa chất

Đến Tòa soạn 3-3-2016; Chấp nhận đăng 10-6-2016

Abstract

Removal of fluoride and phosphate from water has been studied and conducted, but high fluoride or phosphate content from wastewater has not well controlled. In order to increase adsorption capacity for fluoride and phosphate, natural laterite ore was studied to activate by impregnating with lanthanum nitrate. Activation condition and characterization of the adsorbent was investigated. Maximum fluoride and phosphate adsorption capacity of the activated laterite was found to be 3.00 mg/g and 5.30 mg/g, respectively. Both of fluoride and phosphate adsorption process are good at acid and neutral medium and reduce at alkaline medium. Effect of co-ions including bicarbonate, sulphate, fluoride and phosphate onto the adsorption was also studied.

Keywords. Fluoride removal, phosphate removal, laterite, activated, adsorption, wastewater treatment.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nhu cầu xã hội ngày càng phát triển cao đòi hỏi con người ngày càng sử dụng nhiều biện pháp khác nhau để tăng năng suất sản lượng sản phẩm. Những hoạt động nhằm mục đích kinh tế của con người là nguyên nhân cơ bản làm ô nhiễm môi trường. Ở nước ta, hằng năm sản xuất hàng triệu tấn phân lân từ các nhà máy lớn như Suphophat Lâm Thao, Long Thành, Đồng Nai, Văn Điển và Ninh Bình. Đến năm 2015, lượng phân bón sử dụng trong nước lên tới trên 3,5 triệu tấn. Trong nguyên liệu sản xuất phân lân có chứa 3 % florua. Khoảng 50-60 % lượng florua này nằm lại trong phân bón. Khi bón nhiều phân lân sẽ làm tăng hàm lượng florua trong đất và sẽ làm ô nhiễm đất khi hàm lượng của nó đạt tới 10 mg/1 kg đất. Trong các chất thải của nhà máy sản xuất phân lân có chứa 96,9 % các chất gây ô nhiễm mà chủ yếu là flo [1]. Flo trong nước thải ra môi trường là chất gây độc hại trực tiếp đến các loài thủy sinh và gây ô nhiễm nguồn nước. Nhiễm độc florua gây ra các biểu hiện cứng khớp, giảm cân, giòn xương, thiếu máu và suy nhược. Bên cạnh florua, hàm lượng photphat dư từ quá trình sản xuất phân lân cũng như lạm dụng phân bón khiến vấn đề ô nhiễm photphat cũng đáng báo động. Trong môi trường nước, khi lượng photphat quá dư sẽ gây ra hiện tượng phú dưỡng, các loài thủy sinh như rong,

bèo, tảo phát triển ồ ạt gây nên sự thay đổi hệ sinh thái và điều kiện môi trường.

Việc xử lý các nguồn nước thải có chứa florua và photphat đã được đặt ra và thực hiện từ lâu nhưng trên thực tế chưa được thực hiện triệt để đối với các cơ sở sản xuất có nguồn nước thải florua và photphat cao. Tình hình nghiên cứu trên thế giới và ở Việt Nam nói chung cho thấy hấp phụ là phương pháp đang được sử dụng rộng rãi, có nhiều ưu điểm và cho kết quả khả quan. Đây là phương pháp loại bỏ florua cũng như photphat hiệu quả về chi phí, thiết kế và vận hành đơn giản [2, 3]. Vật liệu hấp phụ sử dụng để loại bỏ florua và photphat trong môi trường nước đã được nghiên cứu khá rộng rãi. Các vật liệu hấp phụ photphat được công bố gồm tro bay, bùn đỏ, nhôm hoạt tính, sắt oxit [4, 5]. Vật liệu hấp phụ florua bao gồm nhôm hoạt tính, than xương, than hoạt tính, oxit đất hiếm, đất sét hoạt tính, chất thải rắn công nghiệp như bùn đỏ, tro bay, zeolit và các vật liệu trao đổi ion liên quan đến chất hấp phụ sinh học, pectin, chitosan biến tính, lớp hidroxit kép [6-9].

Tổng quan các vật liệu hấp phụ florua và photphat cho thấy tính tương đồng của vật liệu sử dụng hấp phụ hai ion này đều là vật liệu dựa trên gốc nhôm và sắt [3, 4, 9]. Nhằm đạt được hiệu quả kinh tế cao, vật liệu hấp phụ được tập trung nghiên cứu trong bài báo này là đá ong, một khoáng chất

giàu sắt và nhôm, hình thành ở vùng nhiệt đới nóng và ẩm ướt, sẵn có tại Việt Nam. Để nâng cao khả năng hấp phụ, đá ong tự nhiên được nghiên cứu biến tính bằng lantan. Vật liệu sau biến tính được nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và khảo sát khả năng hấp phụ florua và photphat cũng như khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như ion cản và pH.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nghiên cứu quy trình biến tính đá ong

Quy trình biến tính đá ong được thực hiện bằng cách ngâm qua đêm đá ong sau xử lý nhiệt trong dung dịch axit HCl với các nồng độ nghiên cứu là 1M đến 5M. Sau đó lắc cùng dung dịch lantan nitrat tương ứng với phần trăm khối lượng lantan được mang trên đá ong là 0,5 %; 1 %, 2 %, 3 % và 5 % trong 4 giờ. Cuối cùng, trung hòa bằng NaOH 0,5 M đến môi trường pH trung tính, ủ trong 24 giờ. Lọc rửa hết muối dư, sấy khô ở nhiệt độ khoảng 100 °C. Với quy trình như vậy, ion Fe³⁺, Al³⁺ sẽ được kéo ra bề mặt và kết tủa đồng thời cùng ion La³⁺ dưới dạng các hydroxit của sắt, nhôm và lantan vô định hình, giúp bề mặt vật liệu đá ong sau biến tính trở nên xốp hơn với các tâm hấp phụ có ái lực lớn với ion florua và photphat.

2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của đá ong biến tính

Để đánh giá khả năng hấp phụ florua và photphat của đá ong biến tính, chúng tôi lần lượt tiến hành xác định thời gian cân bằng hấp phụ, tải trọng hấp phụ cực đại và ảnh hưởng của các ion thường có mặt đồng thời cùng florua hoặc photphat trong nước.

Quá trình hấp phụ được thực hiện theo mẻ, với tỉ lệ dung dịch chất bị hấp phụ/chất hấp phụ là 50 ml/1 gam tại pH trung tính và ở nhiệt độ phòng. Quá trình hấp phụ florua được thực hiện trong bình nhựa. Tải trọng hấp phụ của vật liệu được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Trong đó: q là tải trọng hấp phụ (mg/g), C_0 là nồng độ florua hoặc photphat ban đầu trước khi hấp phụ (mg/l), C_e là nồng độ florua hoặc photphat khi đạt trạng thái cân bằng (mg/l), V là thể tích dung dịch hấp phụ (l) và m là khối lượng chất hấp phụ (g).

Để xác định thời gian cân bằng hấp phụ, quá trình hấp phụ được thực hiện trong các khoảng thời gian khác nhau từ 30 phút đến 8 giờ. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt được xây dựng bằng cách thay đổi nồng độ florua hoặc photphat trong dung dịch từ 5

đến 100 mg/l hoặc 10 đến 1000 mg/l. Các yếu tố pH, ion sunphat và hidrocarbonat được nghiên cứu xem xét ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ florua và photphat. Ảnh hưởng của photphat đến quá trình hấp phụ florua và ảnh hưởng của florua đến quá trình hấp phụ photphat cũng được xem xét.

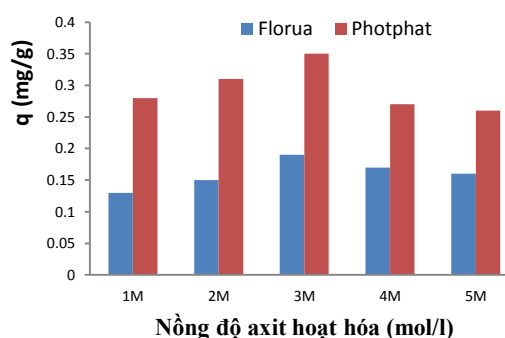
2.3. Phương pháp phân tích

Trong nghiên cứu, nồng độ florua và photphat được xác định theo phương pháp 4500 F D.: SPADNS [10] và phương pháp 4500 P.C Vanadomolipdophosphoric acid [11] theo “Quy chuẩn kiểm định nước và nước thải” của Hiệp hội bảo vệ sức khỏe Hoa Kỳ APHA. Mỗi phép đo được thực hiện hai lần và lấy kết quả trung bình.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định điều kiện biến tính đá ong

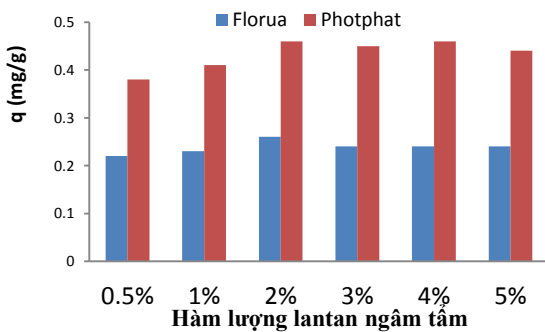
Như đã trình bày trong phần thực nghiệm, đá ong ban đầu được ngâm trong dung dịch axit HCl nhằm hòa tan và lôi kéo thành phần Fe³⁺ và Al³⁺ đưa lên bề mặt để kết tủa lại dưới dạng hydroxit. Để tìm nồng độ axit thích hợp cho quá trình này, chúng tôi đã tiến hành ngâm đá ong trong dung dịch HCl với năm nồng độ khác nhau từ 1 đến 5 M. Khả năng hấp phụ florua và photphat được tính thông qua tải trọng hấp phụ sau khi cho hấp phụ với dung dịch florua có nồng độ 5 mg/l hoặc dung dịch photphat nồng độ 10 mg/l trong 4 giờ. Kết quả thu được biểu diễn trên hình 1. HCl nồng độ 3 M cho kết quả tốt nhất với tải trọng hấp phụ florua đạt 0,19 mg/g và tải trọng hấp phụ photphat đạt 0,35 mg/g nên được lựa chọn làm điều kiện hoạt hóa đá ong.



Hình 1: Biểu đồ so sánh tải trọng hấp phụ florua và photphat của đá ong hoạt hóa trong axit ở các nồng độ khác nhau

Để xác định lượng lantan thích hợp mang lên đá ong, chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm với hàm lượng lantan/đá ong khác nhau từ 0,5 đến 5 %. Kết

quả thu được biểu diễn trên hình 2 cho thấy khi lantan được mang thêm, tải trọng hấp phụ tăng lên đáng kể so với đá ong nguyên khai ban đầu, tải trọng hấp phụ cả florua và photphat đều tăng lên khi tăng hàm lượng lantan từ 0,5 % lên 2 %, sau đó thay đổi không đáng kể khi hàm lượng lantan tiếp tục tăng lên đến 5 %. Do đó, hàm lượng lantan mang trên đá ong thích hợp là 2 % theo khối lượng. Như vậy, điều kiện thích hợp biến tính đá ong xác định được là hoạt hóa trong axit HCl 3 M sau đó ngâm tẩm với hàm lượng lantan 2 %.

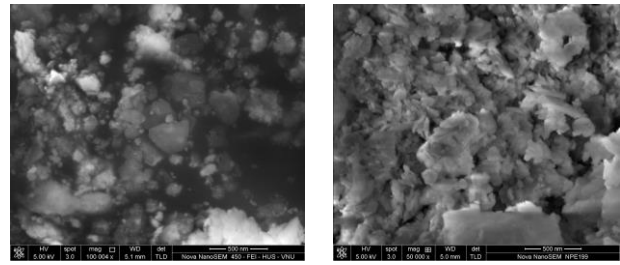


Hình 2: Biểu đồ so sánh tải trọng hấp phụ florua và photphat của đá ong khi mang hàm lượng lantan khác nhau

3.2. Đặc trưng cấu trúc vật liệu sau biến tính

3.2.1. Hình ảnh vật liệu đá ong trước và sau biến tính

Hình ảnh bề mặt vật liệu cho thấy đá ong là vật liệu tương đối xốp, sau khi biến tính bề mặt được bao phủ bởi một lớp màng được cho là do đã hình thành lớp hidroxit sắt, nhôm và lantan. Điều này làm tăng số lượng tâm hấp phụ có ái lực lớn với anion như florua và photphat, đồng thời diện tích bề mặt cũng tăng lên góp phần nâng cao tải trọng hấp phụ.



(a) Đá ong chưa biến tính (b) Đá ong biến tính

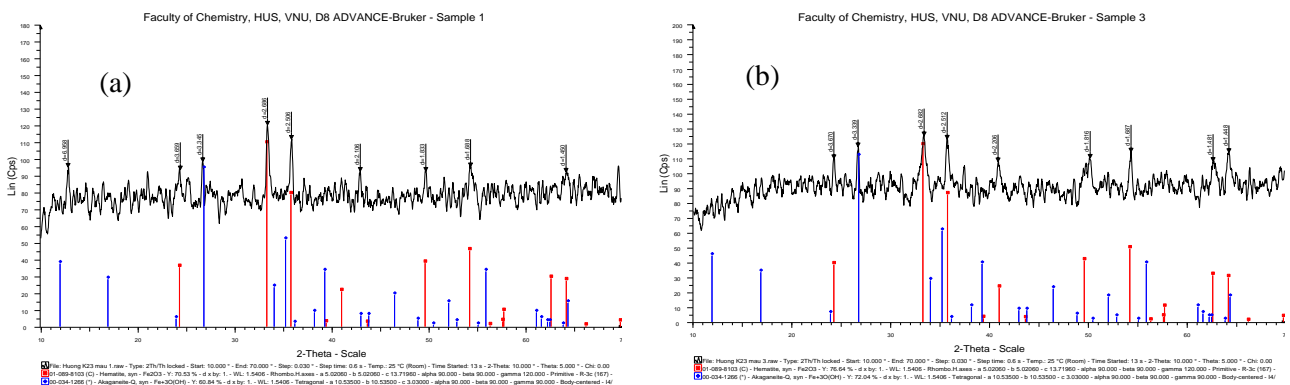
Hình 3: Hình ảnh bề mặt đá ong trước và sau biến tính thông qua kính hiển vi điện tử quét

3.2.2. Phổ nhiễu xạ Ronghen của đá ong trước và sau biến tính

Kết quả XRD cho thấy thành phần của đá ong sau biến tính không khác nhiều so với đá ong nguyên khai. Thành phần chính của đá ong là Fe_2O_3 và $FeO(OH)$. Điều này có thể giải thích là do các hidroxit dự đoán hình thành sau biến tính ở dạng vô định hình hoặc vi tinh thể với hàm lượng nhỏ nên không hiển thị trên giản đồ.

3.2.3. Phổ tán xạ năng lượng của đá ong sau biến tính

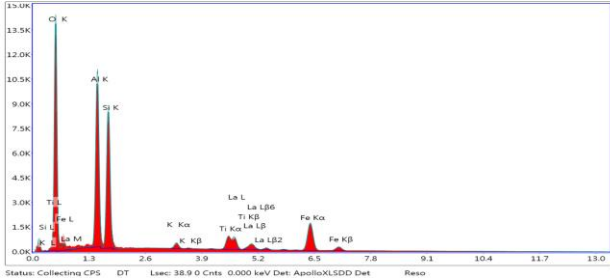
Thành phần nguyên tố trong vật liệu sau biến tính với 2 % lantan được xác định thông qua phổ tán xạ năng lượng tia X đo trên máy JED-2300-Analysis station, JEOL. Từ kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X cho thấy thành phần nguyên tố kim loại chính trong đá ong biến tính là sắt, nhôm và lantan với thành phần khối lượng tương ứng khoảng 30,45%, 16,85 % và 1,88 %. Như vậy, có thể khẳng định lantan đã được tẩm thành công trên đá ong, thành phần khối lượng xác định được khá tương đồng với lượng lantan ngâm tẩm trong quá trình biến tính vật liệu.



Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ XRD của đá ong trước (a) và sau biến tính (b)

Bảng 1: Thành phần hóa học vật liệu đá ong sau biến tính xác định bằng giải đồ EDX

Nguyên tố	O	Al	Si	K	Ti	La	Fe	Tổng
Thành phần khối lượng (%)	33,71	16,85	13,96	0,71	2,44	1,88	30,45	100
Thành phần nguyên tử (%)	48,56	15,94	13,1	1,41	3,13	2,34	15,52	100

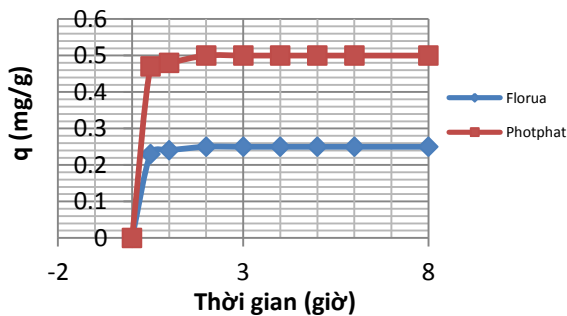


Hình 5: Giải đồ EDX của đá ong sau biến tính

3.3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ florua của đá ong biến tính

3.3.1. Xác định thời gian cân bằng hấp phụ

Thời gian cân bằng hấp phụ là thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ để quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Tiến hành hấp phụ 50 ml dung dịch florua hoặc photphat với nồng độ tương ứng là 5 mg/l và 10 mg/l trên 1 gram vật liệu trong các khoảng thời gian khác nhau từ 30 phút đến 8 giờ, chúng tôi thu được kết quả như biểu diễn trên hình 6.



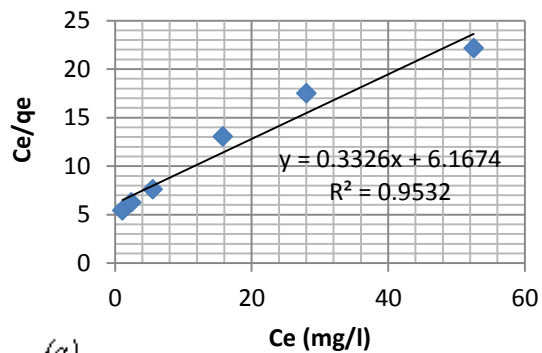
Hình 6: Đồ thị xác định thời gian cân bằng hấp phụ của đá ong biến tính

Kết quả cho thấy khi tăng thời gian tiếp xúc, khả năng hấp phụ tăng dần và đạt cân bằng sau 2 giờ đối với cả florua và photphat. Khả năng hấp phụ photphat tỏ ra vượt trội hơn hấp phụ florua. Như vậy, thời gian đạt cân bằng của quá trình hấp phụ florua cũng như photphat trên đá ong biến tính bằng lantan xác định được là 2 giờ.

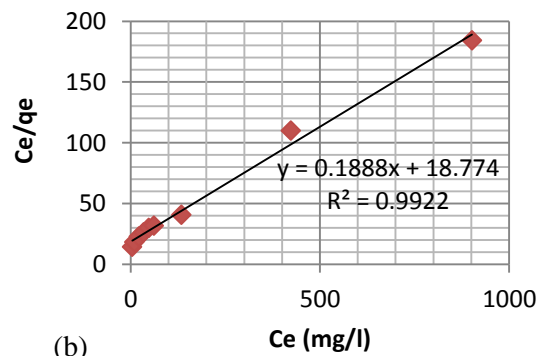
3.3.2. Xác định tải trọng hấp phụ cực đại

Để xác định tải trọng hấp phụ cực đại florua và

photphat trên đá ong biến tính, mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir được thiết lập. Bằng cách thay đổi nồng độ florua trong dung dịch hấp phụ từ 5 đến 100 mg/l, nồng độ photphat thay đổi từ 10 đến 1000 mg/l, tải trọng hấp phụ của vật liệu được xác định sau thời gian cân bằng và biểu diễn dưới dạng đại lượng q_e .



(a)



(b)

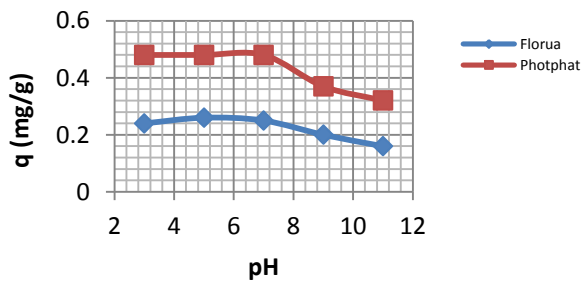
Hình 7: Phương trình tuyến tính mô tả quá trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của đá ong biến tính đối với (a) florua và (b) photphat

Phương trình tuyến tính miêu tả mối quan hệ giữa C_e/q_e và C_e thu được trong quá trình hấp phụ florua và photphat được biểu diễn trên hình 7. Với hệ số hồi quy R^2 của phương trình tuyến tính Langmuir thu được từ quá trình hấp phụ florua và photphat lần lượt là 0,9532 và 0,9922 cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả khá phù hợp quá trình hấp phụ florua và photphat trên đá ong biến tính. Cũng từ phương trình tuyến tính Langmuir, tải trọng hấp phụ cực đại florua và photphat xác định được là 3,00 mg/g và 5,30 mg/g. So với nghiên cứu trước đây với đá ong nguyên khai, quá trình biến tính đã nâng tải trọng hấp phụ

florua lên gấp 3 lần, tải trọng hấp phụ photphat tăng lên gấp 2 lần. Kết quả này cũng khá khả quan so với các vật liệu thường được sử dụng làm vật liệu hấp phụ florua và photphat khác như than hoạt tính, sét biến tính, nhôm hoạt tính, than xương, bùn đỏ và sắt hydroxit.

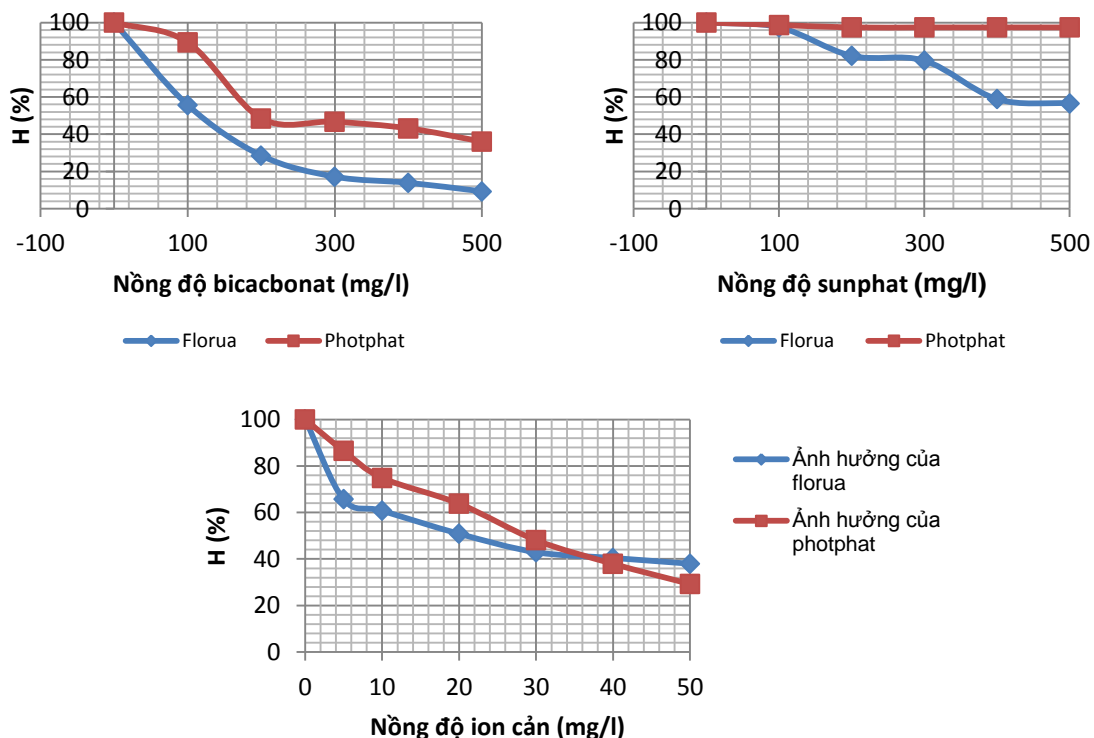
3.3.3. Ảnh hưởng của pH

Khả năng hấp phụ của vật liệu phụ thuộc vào pH cũng được nghiên cứu.



Hình 8: Đồ thị ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ florua và photphat của đá ong biến tính

Trong khoảng giá trị pH thay đổi từ 3 đến 11,



Hình 9: Đồ thị sự ảnh hưởng của các ion cạnh tranh đến khả năng hấp phụ florua và photphat của đá ong biến tính

Kết quả nghiên cứu cho thấy, sự có mặt của ion HCO_3^- ảnh hưởng mạnh đến khả năng hấp phụ cả florua và photphat trong khoảng nồng độ khảo sát từ

khả năng hấp phụ đối với cả florua và photphat đều tốt hơn ở pH từ axit đến trung tính và giảm dần trong môi trường kiềm. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả xác định pH tại điểm đẳng điện. Vật liệu có $pH_{PZC} = 6-7$ nên khi pH dưới khoảng này bề mặt vật liệu được tích điện dương hút anion khiến khả năng hấp phụ anion như florua và photphat tốt, khi lớn hơn khoảng này bề mặt tích điện âm đẩy các anion khiến khả năng hấp phụ kém đi. Ngoài ra trong môi trường kiềm, sự cạnh tranh của ion OH^- cũng là nguyên nhân khiến khả năng hấp phụ florua và photphat giảm đi.

3.3.4. Ảnh hưởng của các ion cạnh tranh

Trong thực tế ngoài các ion cần xử lý, nước ô nhiễm thường chứa các ion khác có thể cạnh tranh trong quá trình hấp phụ, do đó để xem xét khả năng ứng dụng của vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của một số anion đến khả năng hấp phụ florua và photphat trên đá ong biến tính. Các anion được lựa chọn khảo sát gồm: HCO_3^- , SO_4^{2-} , ảnh hưởng của PO_4^{3-} đến hấp phụ F^- và ảnh hưởng của F^- đến hấp phụ PO_4^{3-} .

100 đến 500 mg/L. Khả năng hấp phụ đối với cả florua và photphat giảm khoảng 50 % khi bicarbonat có mặt với nồng độ gấp 20 lần nồng độ ion khảo sát.

Quá trình hấp phụ photphat gần như không bị ảnh hưởng khi có mặt ion SO_4^{2-} ngay cả khi có mặt với nồng độ gấp 50 lần. Trong khi đó, quá trình hấp phụ florua vẫn bị ảnh hưởng đáng kể, khả năng hấp phụ giảm đi 20 % khi nồng độ sunphat gấp 40 lần nồng độ florua và 40 % khi nồng độ sunphat gấp 100 lần nồng độ florua. Sự hấp phụ florua và photphat cũng bị ảnh hưởng qua lại lẫn nhau khi các ion này cùng có mặt. Khả năng hấp phụ giảm 50 % khi nồng độ florua gấp đôi nồng độ photphat, và khi nồng độ photphat gấp 6 lần nồng độ florua.

Như vậy, để nghiên cứu ứng dụng vật liệu đá ong biến tính trong xử lý thực tế rất cần lưu ý đến khả năng ảnh hưởng của các ion cạnh tranh. Tuy nhiên, có thể thấy mặt tích cực của vật liệu này đó là khả năng xử lý được đồng thời các đối tượng anion khác nhau.

4. KẾT LUẬN

Quá trình biến tính đá ong tự nhiên bằng axit HCl 3M và tẩm thêm 2 % hàm lượng lantan đã giúp cải thiện bề mặt vật liệu hấp phụ, nâng cao tải trọng hấp phụ cực đại đối với cả florua (gấp 3 lần) và photphat (gấp đôi) so với vật liệu đá ong nguyên khai ban đầu. Quá trình hấp phụ trên đá ong biến tính đạt thời gian cân bằng hấp phụ khá nhanh sau 2 giờ đối với cả florua và photphat. Khoảng pH thích hợp hấp phụ florua cũng như photphat đều từ axit đến trung tính thuận lợi cho ứng dụng thực tế. Ảnh hưởng của các ion thường gặp trong nước thải đến quá trình hấp phụ florua và photphat có thể sắp xếp theo thứ tự photphat > bicacbonat > sunphat và florua > bicacbonat > sunphat. Nghiên cứu ban đầu cho thấy đá ong ngâm tẩm lantan có triển vọng cao khi xử lý đồng thời các anion như florua và photphat trong nước thải khi có mặt ở nồng độ cao.

Lời cảm ơn. Kết quả bài báo được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài KH&CN cấp cơ sở Trường Đại học Khoa học tự nhiên mã số TN.15.09 và nhiệm vụ Cấp nhà nước mã số 10/HD-ĐT 10.14/CNMT.

Liên hệ: Phuong Thảo

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên
Đại học Quốc gia Hà Nội
Số 19, Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội
E-mail: phuongthao@hus.edu.vn; Điện thoại: 0904321981.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Văn Hiến. *Phân bón trong nông nghiệp và vấn đề ô nhiễm môi trường*, Viện lúa ĐBSCL.
2. Hui Deng, Xili Yu. *Adsorption of fluoride, arsenate and phosphate in aqueous solution by cerium impregnated fibrous protein*, Chemical Engineering Journal **184**, 205-212 (2012).
3. Ruiping Liu, Wenxin Gong, et al. *Simultaneous removal of arsenate and fluoride by iron and aluminum binary oxide: Competitive adsorption effects*, Separation and Purification Technology, **92**, 100-105 (2012).
4. Seiki Tanada, Mineaki Kabayama, Naohito Kawasaki, Toru Sakiyama, Takeo Nakamura, Mamiko Araki, and Takamichi Tamura. *Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide*, Journal of Colloid and Interface Science, **257**, 135-140 (2003).
5. Liu Chang-jun, Li Yan-zhong, et al. *Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud*, Journal of Environmental Science, **19**, 1166-1170 (2007).
6. E. Kumar, A. Bhatnagar, et al. *Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide*, Water Res., **43**, 490 (2009).
7. S. Ghorai, K. K. Pant. *Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption fluoride on activated alumina*, Separation Purification Technology, **42**, 265 (2005).
8. L. Lv, J. He, M. Wei, D. G. Evans, Z. L. Zhou. *Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO₃ layered double hydroxides: kinetic and equilibrium studies*, Water Res., **41**, 1534 (2007).
9. K. Biswas, S. K. Saha, U. C. Ghosh. *Adsorption of fluoride from aqueous solution by a synthetic iron (III)-aluminum(III) mixed oxide*, Ind. Eng. Chem. Res., **46**, 1758 (2007).
10. APHA. *Method 4500 F⁻ D.: SPADNS Method*. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington (1998).
11. APHA. *Method 4500 P.C.: Vanado molybdo phosphoric Acid Colorimetric Method*. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington (1998).