

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU XỬ LÝ ASEN TỪ Bùn Đỏ BIẾN TÍNH

Đến Tòa soạn 21 - 4 - 2015

Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Thị Vân

Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học Và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

REMOVAL OF ARSENIC FROM WATER BY USING ACTIVATED RED MUD

Red mud is the byproduct from alumina industry and has high metal oxides content which are active components for the adsorption of anion pollutants. In this study, Alumin Lam Dong, Tay Nguyen red mud was characterized and investigated for removal of Arsenic from water. The red mud shows a significant powder structure with very high increase of surface area of almost 1.5 times after activation by heat and acid treatment. The factors influencing the adsorption including acid concentration, pH and contact time were also investigated. The results show that the adsorption properties of activated red mud depend on pH values and acid concentration. The adsorption of As(III) and As(V) reach the maximum when pH are 7.5 and 4; the contact time are 45 minutes and 90 minutes corresponding to the maximum adsorption capacity of 0.48 mg/g and 0.50 mg/g, respectively. The Langmuir isotherm model fits well the arsenic adsorption showing one layer adsorption property.

Keywords: red mud, activated red mud, bauxite residue, arsenic adsorption, by-product recycling.

1. MỞ ĐẦU

Asen khá phổ biến trong môi trường và độc hại với con người. Nước sinh hoạt có chứa nồng độ Asen cao đang là vấn đề được đặc biệt quan tâm do các kết quả nghiên cứu cho thấy chỉ một lượng nhỏ Asen trong nước uống khi vào cơ thể, Asen sẽ được lưu giữ và tích lũy dần trong các mô giàu chất sừng như tóc, móng tay và da. Khi tích lũy

lâu ngày Asen có thể gây bệnh ung thư và các bệnh hiểm nghèo khác.¹ Ô nhiễm Asen trong nước ngầm là một vấn đề mang tính toàn cầu và trở thành một thử thách cho các nhà khoa học trên toàn thế giới. Đã có nhiều báo cáo về tình trạng này trong những năm gần đây từ nhiều khu vực trên thế giới như Mỹ, Trung Quốc, Chile, Mexico, Canada, Bangladesh, Ấn Độ và Việt

Nam. Nhiễm độc Asen từ nước giếng khoan đã trở thành mối đe dọa đối với sức khỏe người dân vùng nông thôn nhiều nơi trên thế giới đặc biệt là ở Bangladesh. Ở Việt Nam theo nghiên cứu của Phạm Thị Kim Trang và cộng sự, hàm lượng Asen trung bình trong nước ngầm tại các giếng khoan một số vùng nông thôn đồng bằng sông Hồng lên tới 200 – 300 $\mu\text{g/l}$ trong khi đó Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đã quy định giới hạn cho phép của Asen trong nước uống là 10 $\mu\text{g/L}$.²

Asen trong nước tồn tại ở dạng hữu cơ hoặc vô cơ, trong đó dạng vô cơ phổ biến hơn. Asen ở dạng vô cơ có thể tồn tại ở các dạng oxi hoá -3, +3, +5; trong đó As(III) và As(V) là dạng chủ yếu trong nước tự nhiên. Trạng thái oxi hoá của Asen trong nước phụ thuộc chủ yếu vào pH và các điều kiện oxi hoá khử. Đất và nước ngầm có pH thấp và thế oxi hoá khử thuận lợi cho dạng As(III) nhưng As(V) là dạng bền về mặt nhiệt động học phổ biến trong nước bề mặt. Dạng As(III) khó xử lý tách loại trong nước tại các giá trị pH trung tính vì trong các thiết bị xử lý nước nó thường bị oxi hoá thành dạng As(V) trước khi được tách loại bởi phương pháp đông kết tủa hoặc hấp phụ.³

Phương pháp phổ biến nhất để xử lý Asen là phương pháp keo tụ.⁴ Một loạt các vật liệu hấp phụ rắn đã được nghiên cứu ứng dụng để xử lý Asen thay cho chất keo tụ như các muối sắt và nhôm. Thông thường các vật liệu hấp phụ này bao gồm than hoạt tính⁵, hydroxit nhôm vô định hình⁶, alumin

hoạt hoá, bauxit hoạt hoá, hydroxit sắt vô định hình⁷, hematit...

Bùn đỏ là chất thải của ngành công nghiệp khai thác và chế biến bauxit sản xuất alumin theo quy trình Bayer sử dụng một lượng lớn xút. Nếu không được quản lý hiệu quả, bùn đỏ có thể mang lại nhiều nguy cơ như ảnh hưởng xấu đến môi trường do tính chất kiềm cao (pH 10-13)⁸ và lượng bùn thải lớn. Vấn đề thải và quản lý bùn đỏ đang là một khó khăn lớn cho việc phát triển ngành khai thác và chế biến bauxit và công nghiệp sản xuất alumin. Các nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ bùn đỏ để xử lý nước và nước thải được chú ý bởi bùn đỏ có chứa hỗn hợp các oxit và hydroxit ở dạng hạt mịn có khả năng làm các trung tâm hấp phụ để xử lý các chất gây ô nhiễm. Trong nghiên cứu này, bùn đỏ Tây Nguyên được sử dụng làm nguyên liệu để chế tạo vật liệu hấp phụ xử lý Asen trong nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

Do yêu cầu cao về độ tinh khiết nên các hoá chất HCl, dung dịch chuẩn As, phải đạt chuẩn phân tích được mua từ Merck Co. (Đức).

2.2. Chuẩn bị mẫu bùn đỏ

Mẫu bùn đỏ được lấy tại nhà máy Alumin Lâm Đồng, Tân Rai, Lâm Đồng ở dạng bùn thải ướt, sau đó mẫu được lọc ép với áp suất cao để loại dịch bám theo bùn đỏ. Mẫu bùn thải khô thu được tiếp đó được sấy khô ở 105°C để phục vụ nghiên cứu.

2.3. Hoạt hoá bùn đỏ

2.3.1. Hoạt hoá bằng nhiệt

Mẫu bùn đỏ sau khi ly tâm và sấy khô ở 105°C. Mỗi mẫu cân 50g bùn đỏ khô cho vào chén sứ và nung nóng tới nhiệt độ khác nhau: 200°C, 400°C, 600°C, 800 °C trong vòng 4 giờ.

2.3.2. Hoạt hoá bằng axit

Mẫu bùn đỏ sau khi biến tính ở nhiệt độ 800°C được hoạt hóa bằng axit với các nồng độ khác nhau, tiến hành như sau: Cân 50 g bùn đỏ đã được biến tính bằng nhiệt, hòa tan trong 1 lít dung dịch HCl có nồng độ: 0,25M; 0,5M; 1M; 1,5M; 2M khuấy đều trong 2 giờ. Sau đó lọc và rửa với 1 lít nước cất để loại bỏ axit dư và các chất tan khác. Phần cặn sau đó được sấy khô tại 105°C trong 4 giờ. Sau đó nghiền mịn và khảo sát khả năng hấp phụ As.

2.3. Thí nghiệm hấp phụ As

Trong nghiên cứu về khả năng hấp phụ Asen của bùn đỏ, các đặc tính hấp phụ As(III) và As(V) được nghiên cứu theo phương pháp mẻ thí nghiệm và được đánh giá theo chế độ tĩnh tại nhiệt độ phòng. Cân 1 g bùn đỏ cho vào bình nón 50 ml có nút đậy chứa các dung dịch Asen với nồng độ xác định. pH của dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1M. Thể tích cuối cùng được định mức tới 25 mL với nước cất. Dung dịch được khuấy liên tục bằng khuấy từ (400 vòng/phút) trong suốt thời gian thực hiện phản ứng và lọc. Nồng độ của Asen trong dịch lọc được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử. Nồng độ của Asen hấp phụ được tính là hiệu số của nồng độ Asen ban đầu và nồng độ Asen cuối cùng trong dịch lọc.

Xử lý kết quả theo các công thức:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \text{ và } \% \text{ Hấp phụ} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100\%}{C_0}$$

Trong đó:

Q_e : Dung lượng hấp phụ (mg/g);

C_0 : Nồng độ Asen ban đầu (mg/l);

C_e : Nồng độ Asen cân bằng khi cân bằng được thiết lập (mg/l);

V : Thể tích dung dịch Asen (lit);

m : Khối lượng hạt bùn đỏ.

3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1. Các đặc tính của bùn đỏ khô và bùn đỏ hoạt hoá

3.1.1. Thành phần hoá học của bùn đỏ khô

Thành phần hóa học của bùn đỏ được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử. Kết quả phân tích thành phần hóa học của mẫu bùn đỏ khô được trình bày trong Bảng 1. Kết quả phân tích cho thấy, thành phần chính của bùn đỏ là Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 và TiO_2 .

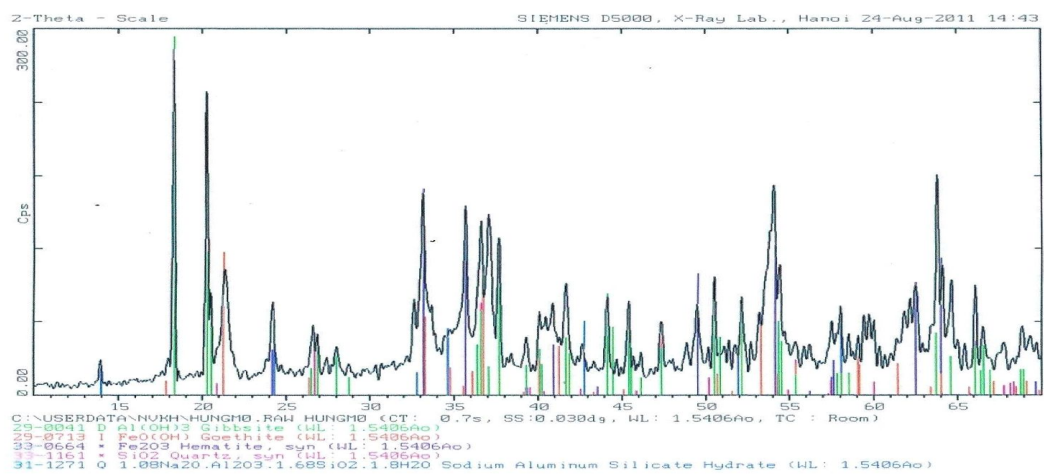
Bảng 1. Thành phần hoá học của bùn đỏ khô

TT	Thành phần hoá học	Đơn vị	Kết quả
1	Fe_2O_3	%	51,00
2	Al_2O_3	%	16,71
3	SiO_2	%	5,98
4	TiO_2	%	5,83
5	Mất khi nung	%	17,01
6	Na_2O	%	3,32

3.1.2. Thành phần khoáng học, cấu trúc pha của bùn đỏ và ảnh hưởng của hoạt hoá bằng nhiệt

Thành phần khoáng học và cấu trúc pha được phân tích bằng máy nhiễu xạ tia X SIEMENS (Model D5000) sử dụng bức xạ Co K α với kính lọc Fe. Tốc độ quét góc là 1 độ/phút và khoảng góc quét từ 15 tới 65°C. Kết quả xác định cấu trúc pha của bùn đỏ theo phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được trình bày trong các Hình 1 và Bảng 2. Kết quả phân tích thành phần và cấu trúc pha của bùn đỏ khô cho thấy, dạng kết tinh của bùn đỏ tồn tại ở 5 dạng chủ yếu bao gồm: Gibbsite, Geothite, Hematite,

Quartz Sodium Aluminum Silicat hydrat, mặc dù TiO $_2$ chiếm 5,83% trong thành phần của bùn đỏ nhưng không xuất hiện cấu trúc pha tinh thể trong mẫu bùn đỏ. Các tín hiệu đặc trưng và thành phần chính trong cấu trúc pha là dạng Gibbsite, Geothite và Hematite, những thành phần này tạo ra những tính chất hấp phụ của bùn đỏ. Để tăng khả năng hấp phụ, bùn đỏ cần phải được hoạt hóa bằng nhiệt sau đó hoạt hóa bằng axit.

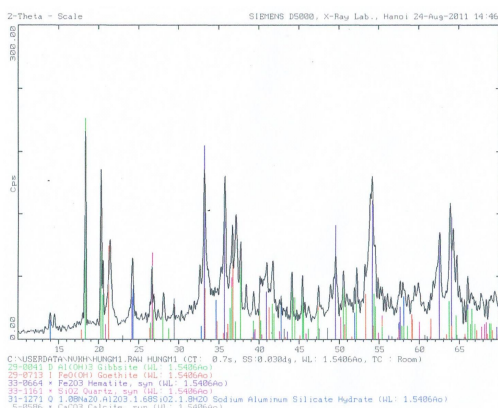


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu bùn đỏ khô

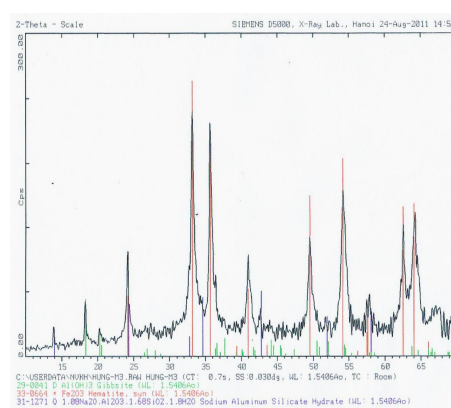
Bảng 2. Các dạng cấu trúc pha trong bùn đỏ khô

TT	Công thức hoá học	Dạng tồn tại
1	Al(OH) $_3$	Gibbsite
2	FeO(OH)	Geothite
3	Fe $_2$ O $_3$	Hematite
4	SiO $_2$	Quartz
5	1.08Na $_2$ O.Al $_2$ O $_3$.1.68SiO $_2$.1.8H $_2$ O	Sodium Aluminum Silicat Hydrat

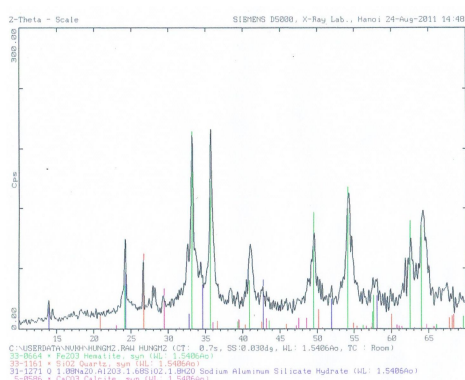
Phổ nhiễu xạ tia X và thành phần cấu trúc pha của bùn đỏ hoạt hoá bằng nhiệt được trình bày trên Hình 2 và Bảng 3.



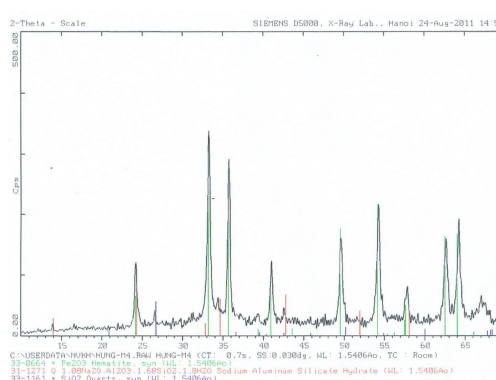
(a)



(b)



(c)



(d)

Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của bùn đỏ sau khi hoạt hoá bằng nhiệt tại (a) 200°C (b) 400°C (c) 600°C và (d) 800°C

Bảng 3. Cấu trúc pha của các hợp phần trong bùn đỏ hoạt hoá ở các nhiệt độ khác nhau (200 – 800°C)

Nhiệt độ (°C)	Công thức hóa học				
	Al(OH) ₃	FeO(OH)	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	1.08 Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·1.68SiO ₂ ·1.8H ₂ O
200	Gibbsite	Geothite	Hematite	Quartz	Sodium Aluminum Silicat hydrat
400	Gibbsite	-	Hematite	-	Sodium Aluminum Silicat hydrat
600	-	-	Hematite	Quartz	Sodium Aluminum Silicat hydrat
800			Hematite	-	Sodium Aluminum Silicat hydrat

Kết quả phân tích và đánh giá mức độ hoạt hóa của bùn đỏ cho thấy cấu trúc pha của bùn đỏ thay đổi khi nhiệt độ tăng dần.

Khi hoạt hóa ở nhiệt độ 200°C thành phần pha của bùn thay đổi không nhiều, tín hiệu pic của Hematite tăng dần và tín hiệu pic của Goethite giảm dần, sự thay đổi này được lý giải là do sự dịch chuyển pha từ dạng $\text{FeO}(\text{OH})$ về dạng Fe_2O_3 do sự tăng nhiệt độ.

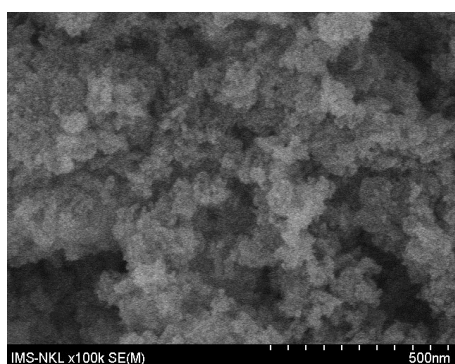
Khi biến tính ở nhiệt độ 400°C thì tín hiệu pic của pha Goethite không xuất hiện, điều đó chứng tỏ tất cả các dạng $\text{FeO}(\text{OH})$ đã chuyển về dạng Fe_2O_3 và tín hiệu pic của dạng Gibbsite giảm dần do sự chuyển pha về dạng Sodium Aluminum Silicat hydrat do lượng xút còn dư trong bùn đỏ phản ứng với nhôm và silic.

Khi biến tính ở nhiệt độ 600°C thì chỉ còn tín hiệu pic chủ yếu của pha Hematit và Sodium Aluminum Silicat hydrat.

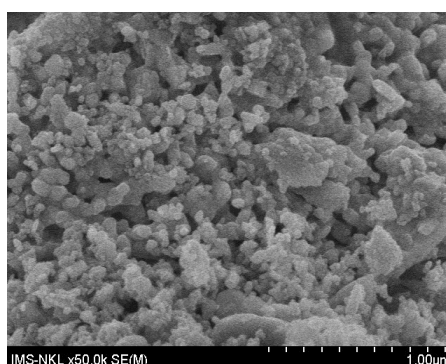
Khi biến tính ở nhiệt độ 800°C thì chỉ còn tín hiệu pic chủ yếu của pha Hematit chiếm hoàn toàn ưu thế và một phần nhỏ Sodium Aluminum Silicat hydrat. Sự hình thành Hematit mới sinh làm tăng tâm hấp phụ của bùn đỏ dẫn đến khả năng hấp phụ tăng. Chính vì vậy nhiệt độ 800°C là nhiệt độ phù hợp nhất được chọn để hoạt hóa bùn đỏ.

3.1.3. Hình thái học của bùn đỏ

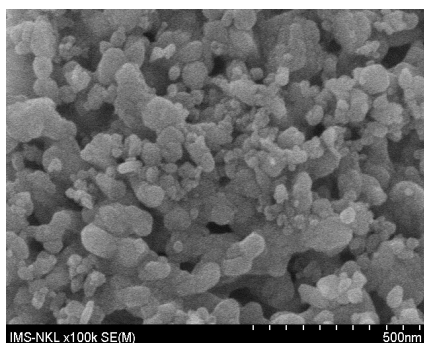
Hình thái học của bùn đỏ được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy hay SEM).



(a)



(b)



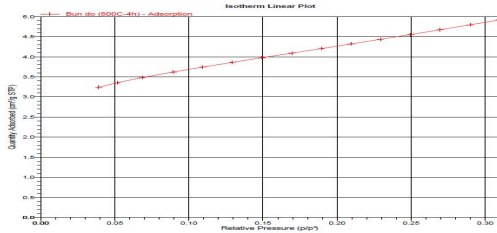
(c)

Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của (a) mẫu bùn đỏ khô (b) mẫu bùn đỏ sau khi hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C và (c) mẫu bùn đỏ sau khi hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C và tiếp tục được hoạt hoá bằng axit HCl 1M sau 4 giờ

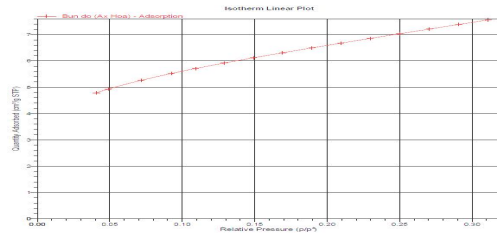
Kết quả trên Hình 3(a) cho thấy bùn đỏ khô sau khi được rửa sạch có dạng hạt mịn có kích thước hạt trung bình <200 nm, trong thành phần có chứa các phiến pilosilicate. Một số tinh thể có thể tìm thấy trong mẫu, và bùn đỏ có dạng bề mặt xốp. Chính cấu trúc xốp và sự tồn tại của các pha oxit kim loại là điều kiện thuận lợi hình thành các trung tâm hấp phụ của bùn đỏ. Hình 3(b) là ảnh SEM của bùn đỏ sau khi nung ở 800°C cho thấy không tồn tại cấu trúc lớp của pilosilicate, hệ thống silicate không còn cấu trúc lớp chúng chuyển dần về cấu trúc hạt và khi được xử lý bằng axit các hạt trở nên rõ ràng và có kích thước lớn hơn (Hình 3(c)). Chính cấu trúc hạt và dạng xốp tạo điều kiện thuận lợi hình thành các trung tâm, mầm hấp phụ của mẫu bùn đỏ sau khi được biến tính bằng nhiệt và hoạt hóa bằng axit.

3.1.4. Diện tích bề mặt riêng của mẫu bùn đỏ hoạt hoá

Diện tích bề mặt và tổng thể tích lỗ trống của mẫu bùn đỏ được biến tính bằng nhiệt và hoạt hóa bằng axit được xác định bằng hấp phụ khí N₂ dưới - 196°C bằng TriStar 3000 V6.07 A. Tất cả các mẫu được giải khí ở 250°C trong 6 giờ trước các thí nghiệm hấp phụ. Hình 4 trình bày đẳng nhiệt hấp phụ, Hình 5 trình bày đồ thị xác định diện tích bề mặt BET và Hình 6 trình bày đồ thị xác định diện tích bề mặt Langmuir của mẫu bùn đỏ hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C trong 4 giờ và mẫu bùn đỏ hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C trong 4 giờ, sau đó hoạt hoá bằng axit HCl 1M sau 4 giờ.

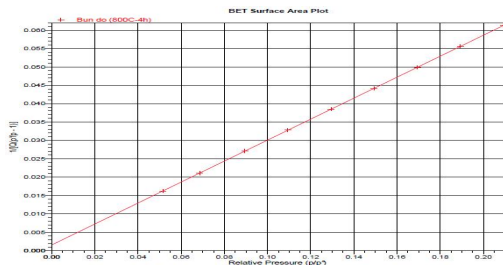


(a)

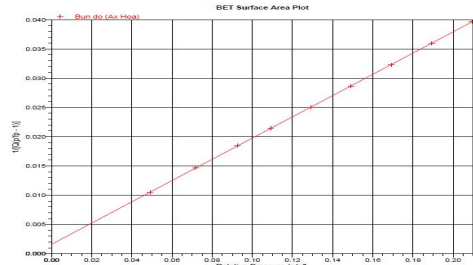


(b)

Hình 4. Đẳng nhiệt hấp phụ của (a) mẫu bùn đỏ hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C trong 4 giờ và (b) mẫu bùn đỏ hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C trong 4 giờ, sau đó hoạt hoá bằng axit HCl 1M sau 4 giờ.

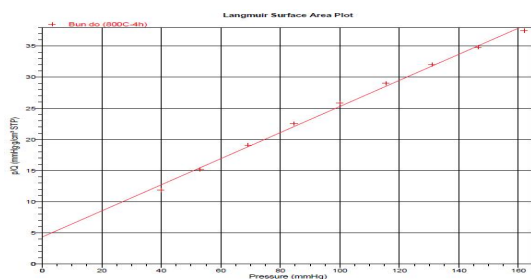


(a)

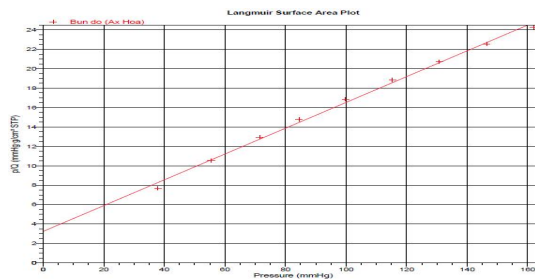


(b)

Hình 5. Đồ thị xác định diện tích bề mặt BET (a) mẫu bùn đỏ hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C trong 4 giờ và (b) mẫu bùn đỏ hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C trong 4 giờ, sau đó hoạt hoá bằng axit HCl 1M sau 4 giờ.



(a)



(b)

Hình 6. Đồ thị xác định diện tích bề mặt Langmuir (a) mẫu bùn đỏ hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C trong 4 giờ và (b) mẫu bùn đỏ hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C trong 4 giờ, sau đó hoạt hoá bằng axit HCl 1M sau 4 giờ.

Diện tích bề mặt BET thu được từ phương trình BET áp dụng với các dữ liệu hấp phụ và diện tích bề mặt Langmuir được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4. Diện tích bề mặt của các mẫu bùn đỏ hoạt hoá

TT	Mẫu bùn đỏ	Diện tích bề mặt	
		S_{BET} (m^2/g)	$S_{Langmuir}$ (m^2/g)
1	Hoạt hóa bằng nhiệt ở 800°C trong 4h	15	21
2	Hoạt hóa bằng nhiệt ở 800°C trong 4h, sau đó hoạt hóa bằng axit HCl 1M sau 4h	24	33

Các kết quả xác định diện tích bề mặt BET và Langmuir cho thấy hoạt hóa bùn đỏ bằng nhiệt làm giảm diện tích bề mặt. Khi hoạt hóa bùn đỏ bằng nhiệt, các nhóm chất hữu cơ và các nhóm hydroxyl bị phân hủy làm giảm các trung tâm hấp phụ dẫn tới làm suy giảm dung lượng hấp phụ. Hoạt

hóa bùn đỏ bằng axit hòa tan các muối khoáng vô cơ, do đó làm tăng thể tích các lỗ trống và diện tích bề mặt, làm tăng các trung tâm hấp phụ và tăng dung lượng hấp phụ của vật liệu được hoạt hóa.

Sau khi xử lý bằng axit HCl 1M trong 4 giờ, các mẫu bùn đỏ đều cho thấy diện tích bề mặt tăng lên đáng kể, gấp 1,5 lần so với mẫu bùn đỏ được hoạt hóa bằng nhiệt. Đồng thuận với các kết quả nghiên cứu về phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bùn đỏ hoạt hóa bằng nhiệt, khi biến tính ở nhiệt độ 800°C thì chỉ còn tín hiệu pic chủ yếu của pha Hematit chiếm hoàn toàn ưu thế và một phần nhỏ Sodium Aluminum Silicat hydrat. Sự hình thành Hematit mới sinh làm tăng tâm hấp phụ của bùn đỏ dẫn đến khả năng hấp phụ tăng. Sau khi hoạt hóa bằng axit HCl 1M trong 4h, mẫu bùn đỏ xuất hiện cấu trúc hạt trở rõ ràng và có kích thước lớn hơn (Hình 2 (c)); các pha calcite biến mất, cường độ của các tín hiệu của quartz tăng lên. Chính cấu trúc hạt và dạng xóp tạo điều kiện thuận lợi hình thành các trung tâm, mầm hấp phụ của mẫu bùn đỏ sau khi được biến tính bằng nhiệt và hoạt hóa bằng axit.

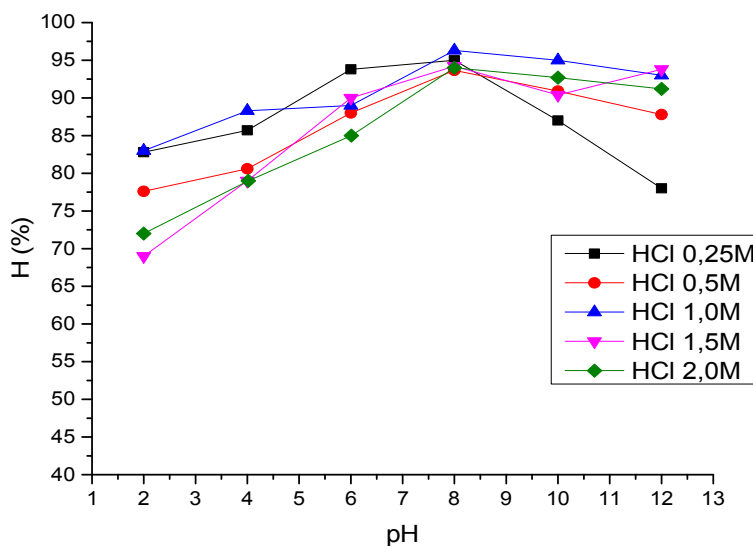
3.2. Hấp phụ Asen trên bùn đỏ

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Hấp phụ As(III)

pH của dung dịch có ảnh hưởng quan trọng đến quá trình hấp phụ Asen. Trong nghiên cứu này, các mẫu bùn đỏ được hoạt hóa tại các nồng độ axit HCl khác nhau là 0,25M; 0,5M; 1,0M, 1,5M và 2M và tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến quá trình hấp phụ As(III). Mỗi loại bùn đỏ

hoạt hóa, được tiến hành 6 thí nghiệm tại các giá trị pH khác nhau và được điều chỉnh bằng NaOH hoặc HCl 0,1M để các dung dịch có các giá trị pH là 2, 4, 6, 8, 10, 12. Dung lượng hấp phụ As(III) của bùn đỏ được hoạt hóa ở các nồng độ axit khác nhau và tiến hành hấp phụ trong các khoảng pH khác nhau, thời gian hấp phụ là 60 phút. Ảnh hưởng của pH dung dịch axit hoạt hóa HCl được đưa ra ở Hình 7:



Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl và pH tới hiệu suất hấp phụ As(III)

Tại pH $\approx 7 - 8$, dung lượng hấp phụ của hầu hết các mẫu bùn đỏ được hoạt hóa axit đều có giá trị hấp phụ cao nhất.

Trong các mẫu bùn đỏ được hoạt hóa, mẫu bùn đỏ được hoạt hóa trong môi trường HCl 1M là cực đại đối với As(III). Do vậy, mẫu bùn đỏ được chọn hoạt hóa trong HCl 1M và thực hiện quá trình hấp phụ tại pH=7,5.

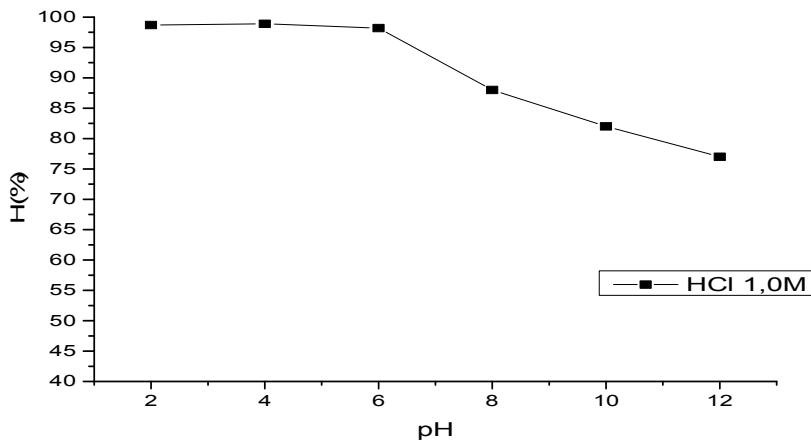
Hấp phụ As(V)

Trong môi trường Asen tồn tại ở nhiều dạng hóa trị khác nhau, như As(III) và

As(V). Điều kiện hấp phụ tối ưu đối với As(III) tại pH =7,5, thời gian đạt cân bằng là 45 phút. Tuy nhiên sự phân ly của muối As(III) và As(V) là khác nhau dẫn đến khả năng hấp phụ của bùn đỏ đối với các dạng Asen là khác nhau. Khả năng hấp phụ của bùn đỏ đối với dạng As(V) được nghiên cứu với bùn đỏ được hoạt hoá bởi dung dịch HCl 1M và điều chỉnh pH của dung dịch hấp phụ từ 2, 4, 6, 8, 10, 12, lắc tại nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Kết quả đánh giá dung lượng hấp phụ và % hấp phụ được

đưa ra ở Hình 8 cho thấy khả năng hấp phụ As(V) cao nhất tại pH trong khoảng 2 – 6. Khả năng hấp phụ As(V) giảm xuống khi

pH tăng tiếp. Do vậy pH 4 được chọn để hấp phụ As(V) bằng bùn đỏ hoạt hoá.



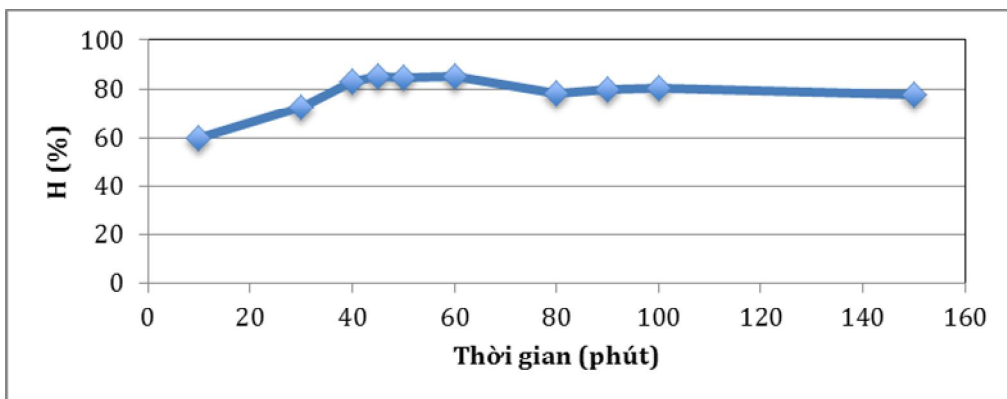
Hình 8. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ As(V)

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Hấp phụ As(III)

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ xử lý As(III) được nghiên cứu khi tăng thời gian tới khi cân bằng được thiết lập. Mẫu bùn đỏ đã được hoạt hóa với

HCl 1M và thực hiện quá trình hấp phụ tại pH=7,5. Nồng độ ban đầu của As(III) là 10 mg/L, thời gian hấp phụ được tiến hành từ 10 phút đến 150 phút. Kết quả ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ được trình bày trên Hình 9.



Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ As(III)

Khi thời gian tăng thì khả năng hấp phụ As(III) tăng lên. Trong 20 phút đầu khả năng hấp phụ As(III) là rất thấp. Đó là do cân bằng hấp phụ chưa được thiết lập. Sau 45 phút thì khả năng hấp phụ As(III) đạt giá

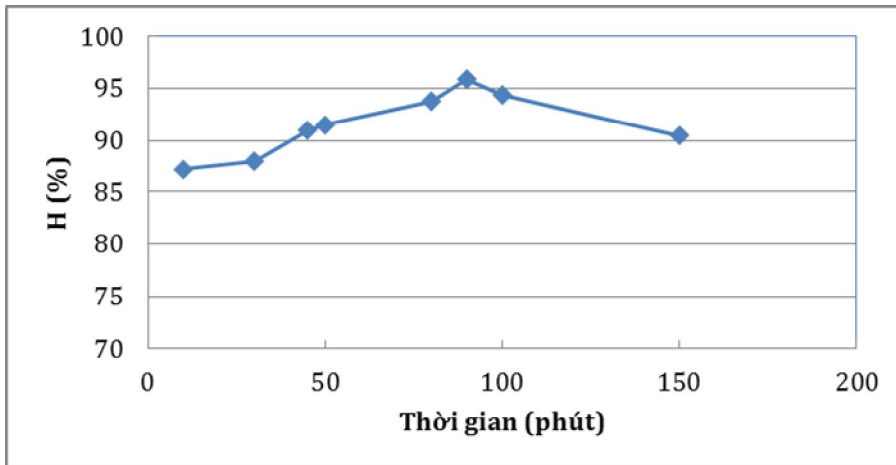
trị cực đại, tức là sau khoảng thời gian này thì cân bằng hấp phụ đã được thiết lập. Tuy nhiên sau 60 phút tiếp xúc hiệu suất hấp phụ As(III) lại giảm khoảng 12-17% tức là có hiện tượng giải hấp phụ (As di chuyển

về phía dung dịch). Đây là một nghịch lý rất khó giải thích trừ trường hợp giả thiết rằng có một số vị trí hấp phụ As(III) bị tan vào dung dịch giả thuyết này có thể kiểm chứng bằng phân tích XRD.

Hấp phụ As(V)

Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới hiệu suất hấp phụ As(V), mẫu bùn

đỏ đã được hoạt hóa với HCl 1M và thực hiện quá trình hấp phụ tại pH=4,0. Nồng độ ban đầu của As(V) là 10 mg/L, thời gian hấp phụ được tiến hành từ 10 phút đến 150 phút. Hình 10 trình bày ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới hiệu suất hấp phụ As(V).



Hình 10. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất hấp phụ As(V)

Kết quả cho thấy khi thời gian tăng thì khả năng hấp phụ As(V) tăng lên. Khả năng hấp phụ As(V) đạt ổn định sau 90 phút. Trong khi đó đối với As(III) thời gian đạt cân bằng chỉ là 45 phút thấp hơn nhiều so với As(V).

3.3. Đẳng nhiệt hấp phụ Asen

Phân tích đẳng nhiệt hấp phụ đóng vai trò rất quan trọng cho mục đích thiết kế thí nghiệm và chế tạo vật liệu hấp phụ. Các số liệu thực nghiệm được phân tích với mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich vì chúng là cổ điển và đơn giản miêu tả cân bằng giữa các ion hấp phụ trên chất hấp phụ và các ion trong dung dịch tại một nhiệt độ không đổi.⁹ Phương trình Langmuir được áp dụng trong cân bằng hấp phụ như sau:

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

Dạng tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt

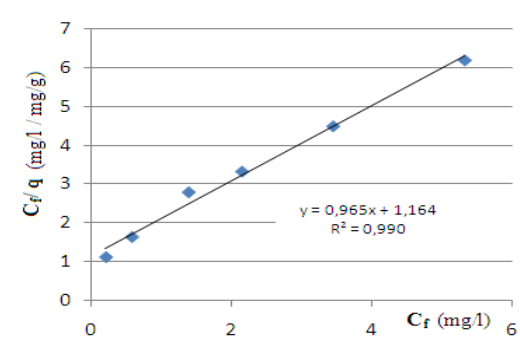
Langmuir như sau:

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

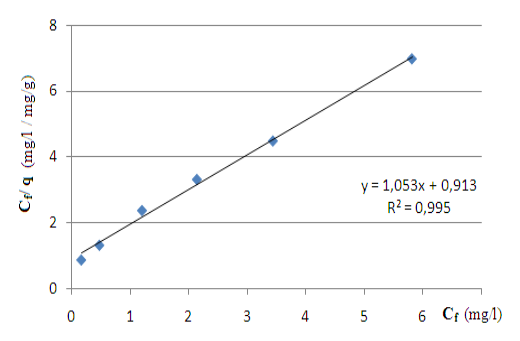
Trong đó:

C_f (mg/L) là nồng độ Asen tại thời điểm cân bằng, q (mg/g) là năng lực hấp phụ của Asen tại thời điểm cân bằng và K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg) đặc trưng cho tương tác của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Đồ thị C_f/q với C_f biểu thị sự phụ thuộc tuyến tính của C_f/q vào C_f . Từ phương trình này xác định được các thông số $q_{\max}$ và K_L từ độ dốc và điểm cắt trục tung của đồ thị tương ứng.

Các kết quả nghiên cứu về đường đẳng nhiệt hấp phụ As(III) và As(V) được thể hiện trên các Hình 11, Hình 12 và kết quả tổng hợp trình bày trên Bảng 5.



Hình 11. Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(III) trên bùn đỏ hoạt hoá ở nhiệt độ phòng



Hình 12. Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên bùn đỏ hoạt hoá ở nhiệt độ phòng

Bảng 5. Kết quả phân tích hấp phụ Langmuir của As(III) và As(V) trên bùn đỏ hoạt hoá ở nhiệt độ phòng

Thông số	As(III)	As(V)
$q_{\max}$ (mg/g)	1,04	0,95
K_L (L/mg)	0,829	1,153
R^2	0,990	0,995

Từ đường đẳng nhiệt Langmuir, hệ số R^2 lần lượt là 0,990 và 0,995 với hấp phụ As(III) và As(V) cho thấy mô hình hấp phụ Langmuir là tương hợp với các số liệu thực nghiệm và quá trình hấp phụ là đơn lớp. Các nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy dung lượng hấp phụ tĩnh cực đại đối

với As(III) và As(V) lần lượt là $q_{\max}$ As(III)= 1,04 mg/g và $q_{\max}$ As(V)= 0,95 mg/g. Các số liệu này là phù hợp với các thông tin quốc tế nghiên cứu sản xuất chất hấp phụ từ bùn đỏ.

Các nghiên cứu hấp phụ As(III) và As(V) chứng tỏ rằng bùn đỏ được xử lý nhiệt ở 800°C sau đó xử lý bằng axit HCl 1M có khả năng hấp phụ As cao nhất. Dung lượng hấp phụ As(III) là 0,48 mg/g (tại pH =7,5, nồng độ As(III) ban đầu là 10 mg/L, hàm lượng pha rắn là 20 g/L). Dung lượng hấp phụ As(V) là 0,50 mg/g (tại pH = 4, nồng độ As(V) ban đầu là 10 mg/L, hàm lượng pha rắn là 20 g/L).

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, bùn đỏ từ nhà máy alumin Lâm Đồng sau khi được tách và làm khô từ bùn đỏ thải ướt theo công nghệ lọc ép áp suất cao đã được phân tích và đánh giá về các thành phần hoá học và thành phần khoáng học, hình thái học. Kết quả cho thấy thành phần chủ yếu của bùn đỏ là các oxit Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ và TiO₂; bùn đỏ có cấu trúc hạt xốp. Đây là điều kiện thuận lợi để hình thành các trung tâm hấp phụ. Sau khi được hoạt hoá bằng nhiệt tại 800°C và axit HCl 1M, khả năng hấp phụ Asen của bùn đỏ tăng đáng kể, khả năng hấp phụ tối ưu các dạng As(III) và As(V) từ dung dịch nước với hiệu suất hấp phụ cực đại là As(III) (45 phút, 85%), As(V) (90 phút, 96%) và dung lượng hấp phụ cực đại lần lượt là 0,48 mg/g và 0,50 mg/g. Tính chất hấp phụ của bùn đỏ đối với As(III) và As(V) phụ thuộc vào pH, nồng độ axit và thời gian hấp phụ. Quá trình hấp phụ As(III) và As(V) trên bùn đỏ hoạt hoá tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là một quá trình hấp phụ đơn lớp.

(xem tiếp trang 237)