

# Nghiên cứu chế tạo vật liệu xử lý asen trong nước từ bùn đỏ

Phạm Thị Thúy\*, Nguyễn Thị Thanh Mai, Nguyễn Mạnh Khải

*Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 15 tháng 6 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 20 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 06 tháng 9 năm 2016

**Tóm tắt:** Nghiên cứu chế tạo vật liệu xử lý asen dạng viên từ phế thải bùn đỏ từ các nhà máy sản xuất quặng nhôm để ứng dụng xử lý asen trong nước cấp. Bùn đỏ được phối trộn với các chất kết dính như laterit, silicagel và theo tỷ lệ khác nhau để tạo thành các vật liệu dạng viên RS-5, RS-10, RS-15 và TC-20. Vật liệu TC-20 có khả năng hấp phụ asen tốt nhất và được chọn để tiếp tục tiến hành các thí nghiệm theo mẻ để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ asen của vật liệu TC-20. Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu TC-20 cho thấy khoảng pH tối ưu là 3,5 - 7, thời gian đạt cân bằng hấp phụ ngay từ 10 phút đầu tiên. Động học của quá trình hấp phụ của vật liệu tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu TC-20 biến tính đạt 8,38 (mg/g).

*Từ khóa:* Bùn đỏ, hấp phụ asen, vật liệu hấp phụ.

## 1. Mở đầu

Vấn đề ô nhiễm asen trong nước cấp được quan tâm bởi sự tiềm ẩn nguy cơ rủi ro của chúng đối với sức khỏe con người. Phần lớn sự nhiễm độc asen thông qua việc sử dụng nguồn nước, thực phẩm ở những vùng đất, không khí nhiễm asen. Các triệu chứng của nhiễm độc asen bao gồm sự thay đổi màu da, hình thành các vết cứng trên da, ung thư da, ung thư phổi, ung thư thận và bàng quang [1].

Hiện nay đã có nhiều công trình và dự án nghiên cứu sử dụng các phương pháp để xử lý asen như phương pháp hấp phụ [2], phương pháp trao đổi ion [3], phương pháp sinh học [4].... Trong đó phương pháp hấp phụ có nhiều ưu việt hơn bởi tính kinh tế, tính hiệu quả, thao tác đơn giản và dễ thực hiện. Nhiều nghiên cứu

trong và ngoài nước đã chỉ ra các khoáng vật chứa sắt có khả năng hấp phụ tốt asen trong nước; như zeolite [2], bentonite [5], laterit [6-8] bùn đỏ [9] với hiệu suất cao.

Bùn đỏ là chất thải của quá trình sản xuất nhôm từ quặng bauxit theo phương pháp Bayer. Do tính kiềm cao và lượng bùn thải lớn, do đó bùn đỏ sẽ là tác nhân gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng nếu không được quản lý tốt [10]. Tuy vậy, bùn đỏ cũng chứa những thành phần có lợi có khả năng kết hợp với asen, phosphat trong nước [10]. Việc sử dụng nguyên liệu có giá thành thấp, đặc biệt tận dụng chất thải, phù hợp với điều kiện ở Việt Nam như bùn đỏ đang được các nhà khoa học quan tâm hiện nay. Nghiên cứu này nhằm mục tìm hiểu khả năng xử lý asen của vật liệu dạng viên được tổng hợp từ thành phần bùn đỏ phối kết hợp với latterite và silicagel ứng dụng để xử lý asen trong môi trường nước.

\* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-982888499  
Email: phamthithuy@hus.edu.vn

Bảng 1. Tỷ lệ phối trộn vật liệu (% theo khối lượng)

Ký hiệu vật liệu	Bùn đỏ	Laterit	Silicagel
RS-5	47,5	47,5	5
RS-10	45,0	45,0	10
RS-15	42,5	42,5	15
TC-20	40,0	40,0	20
Vật liệu thô (không nung)	40,0	40,0	20

Ghi chú: các mẫu đều được tạo độ xốp với tỷ lệ đạt 10%

## 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

Bùn đỏ sử dụng trong nghiên cứu được tận thu từ phế thải của nhà máy sản xuất nhôm Tân Rai. Laterit được lấy từ Sơn Tây, thành phố Hà Nội.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

**Chế tạo vật liệu:** Bùn đỏ và laterit được sơ chế bằng cách nghiền nhỏ và qua rây 0,5 mm, sau đó gia nhiệt ở nhiệt độ 400°C trong 4 giờ, khoảng nhiệt độ được chọn phù hợp với nhiệt độ biến tính vật liệu gốc sắt để xử lý asen trong môi trường nước [11]. Bùn đỏ và laterit sau nung, silicagel và chất phụ gia được phối trộn cùng với nước cất theo tỷ lệ ở bảng 1, hỗn hợp này được ép viên với  $d=1\text{cm}$ , và gia nhiệt ở nhiệt độ 400°C để tạo thành các vật liệu RS-5, RS-10, RS-15 và TC-20 trong khoảng thời gian như đã nêu ở trên.

**Các phương pháp phân tích:** Cấu trúc pha của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ X-Ray tại Khoa Vật lý – Đại học Khoa học Tự nhiên. Nồng độ asen trước và sau hấp phụ được xác định theo phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

**Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ:** Thí nghiệm được tiến hành trên các mẫu vật liệu đã được tổng hợp với dung dịch chứa asen ban đầu 10 mg/L. Tỷ lệ vật liệu hấp phụ và dung dịch (m/V) tương ứng với 1:20 (mg:mL), nồng độ asen ban đầu 10 mg/L. pH

của hệ được điều chỉnh bằng cách thêm vào lượng  $\text{HNO}_3$  0,02N hoặc  $\text{NaOH}$  0,02N vào các hệ để đạt được dung dịch có khoảng pH từ 3,5 - 7. Các mẫu sau khoảng thời gian cân bằng được xác định hàm lượng asen còn lại trong dung dịch và pH tại thời điểm cân bằng. Kết quả được biểu diễn trong hình 1.

**Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ:** Đường hấp phụ đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ asen bằng vật liệu chế tạo được xác định dựa trên thí nghiệm hấp phụ mẻ. Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện trong bình thể tích 100ml với 1g vật liệu chế tạo. Thí nghiệm được tiến hành ở các nồng độ asen (V) ban đầu khác nhau và thời gian và pH khác nhau. Nồng độ asen ban đầu là 30, 50, 100, 150, 200 mg/L lần lượt được cho vào bình 100ml, và được lắc với tốc độ 150 vòng/phút trong 10, 30, 60, 90, 120, 150 và 180 phút tại điều kiện nhiệt độ phòng. Sau các khoảng thời gian trên, các mẫu được lọc trước khi phân tích hàm lượng asen còn lại trong dung dịch. Các thí nghiệm được lặp lại ba lần. Dung lượng hấp phụ asen của vật liệu (q, mg/g) được tính dựa trên cân bằng khối lượng theo công thức:

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

Trong đó,  $C_0$  và  $C_e$  là nồng độ trước và sau quá trình hấp phụ (mg/L); V là thể tích của dung dịch (L); W là khối lượng vật liệu đưa vào hấp phụ (mg); q (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t. Kết quả được lấy trung bình kết quả của ba lần lặp lại thí nghiệm với từng mẫu.

## 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

### 3.1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ asen của các vật liệu chế tạo

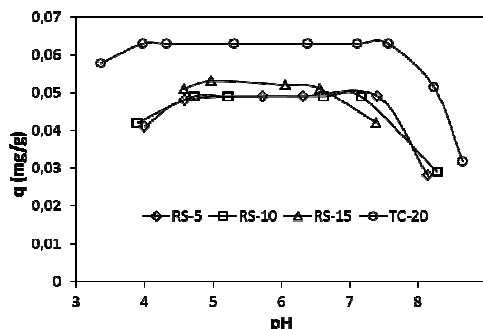
Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ asen của các vật liệu chế tạo được thể hiện ở hình 1. Kết quả trên hình 1 cho thấy mẫu TC-20 có khả năng hấp phụ asen tốt nhất trong 4 mẫu vật liệu chế tạo. Khoảng pH tối ưu để các vật liệu đã được chế tạo hấp phụ asen tốt từ từ 3,5 - 7. pH càng tăng (pH > 7,5) thì khả năng hấp

phụ của cả 4 vật liệu đều giảm. pH tối ưu khi cân bằng của mẫu TC-20 là 6,38, có hiệu suất hấp phụ cao nhất đạt 99,84% với dung lượng hấp phụ đạt cao nhất ở 0,0629 mg/g. Vì vậy, vật liệu TC-20 được chọn để khảo sát trong các thí nghiệm tiếp theo.

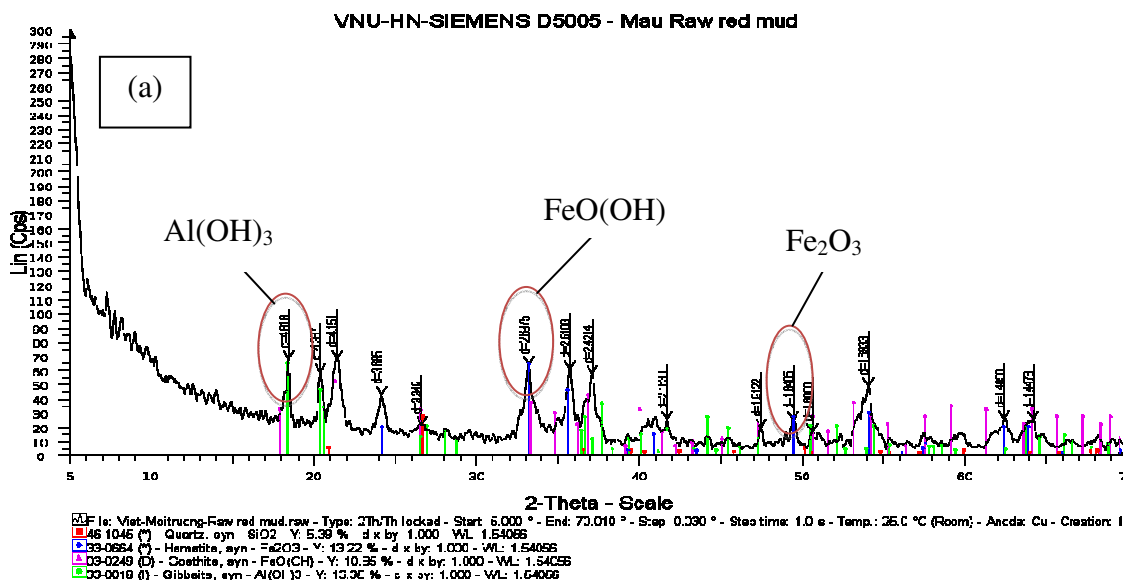
### 3.2. Cấu trúc pha vật liệu

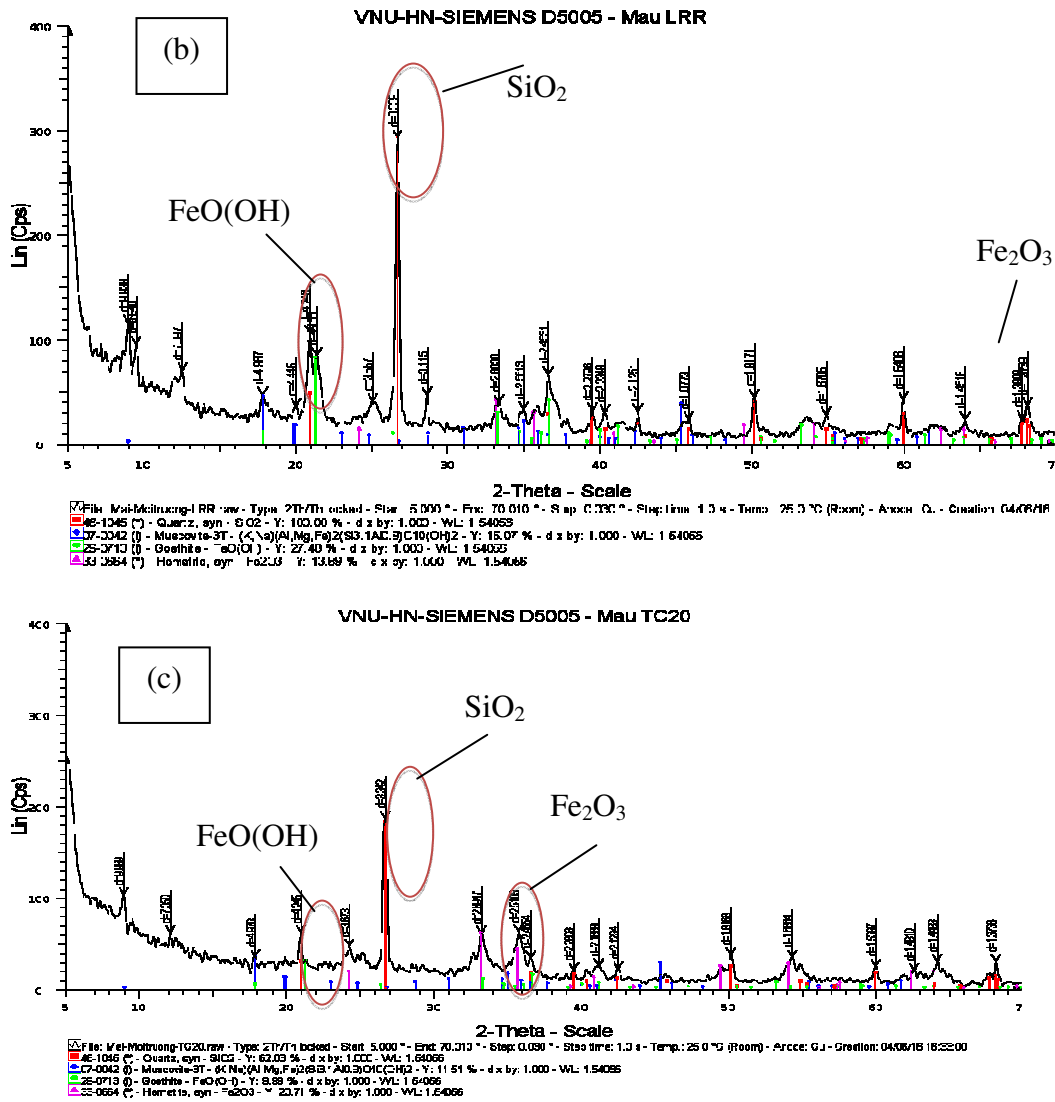
Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bùn đỏ thô, laterit thô và vật liệu TC-20 được thể hiện ở hình 2. Theo kết quả chụp nhiễu xạ tia X của mẫu bùn đỏ thô (hình 2a) cho thấy mẫu chứa các khoáng vật có tín hiệu pick rõ ràng nhất như Gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) cao nhất với  $d = 4,818$ ; Hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) với  $d = 2,6975$  và Goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) với  $d = 4,151$ . Trong thành phần của bùn đỏ thô chứa các thành phần khá đa dạng và có chứa các tinh thể có chứa sắt là điều kiện thuận lợi để tạo ra các vật liệu hấp phụ arsen tốt. Mẫu laterit thô (hình 2b) có chứa hàm lượng Quartz ( $\text{SiO}_2$ ) lớn với  $d = 3,339$ , ngoài ra còn chứa các khoáng vật chứa sắt như: Goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) với  $d = 4,246$  và Hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) với  $d = 1,4518$ . Trong thành phần của laterit thô cũng có chứa các khoáng vật chứa sắt như bùn đỏ thô, ngoài ra còn chứa một lượng lớn  $\text{SiO}_2$ . Kết quả phân tích và đánh giá mức độ hoạt hóa của mẫu vật liệu TC-20 (hình 2c) cho

thấy cấu trúc pha của vật liệu thay đổi rõ rệt sau khi biến tính ở  $400^\circ\text{C}$ . Tín hiệu pick của Hematite tăng mạnh và tín hiệu pick của dạng Goethite, Gibbsite giảm hoặc không còn xuất hiện ở mẫu vật liệu TC-20. Sự thay đổi này được lý giải là do xảy ra phản ứng nhiệt phân khi tăng nhiệt độ lên  $400^\circ\text{C}$ , khi đó có sự chuyển dịch pha từ dạng  $\text{FeO}(\text{OH})$  về dạng  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu sau khi biến tính cho ít pick hơn nhiều so với mẫu bùn đỏ thô và mẫu laterit thô, như vậy sẽ có rất ít các ion gây ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của vật liệu. Điều này chứng tỏ vật liệu TC-20 có chứa thêm nhiều sắt và có khả năng hấp phụ arsen tốt.

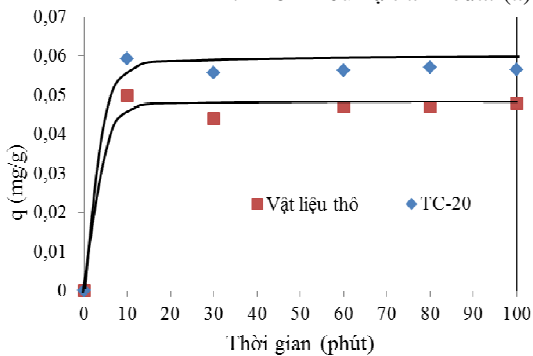


Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ arsen của 4 vật liệu chế tạo.





Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của: (a) bùn đỏ thô, (b) laterit thô, (c) vật liệu TC-20.

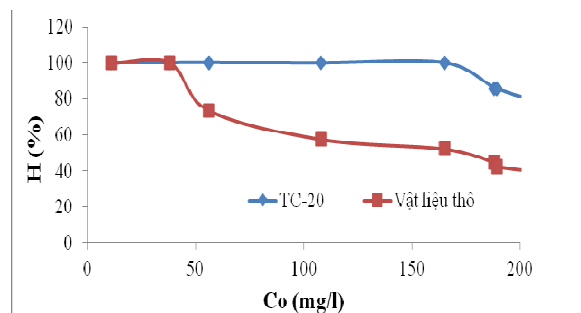


Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ arsen của vật liệu thô và TC-20.

### 3.3. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ

Vật liệu thô là mẫu được trộn cùng tỷ lệ % bùn đỏ: laterit: silicagel là 40:40:20, rồi ép viên, sau đó bảo quản trong hộp kín, ở nhiệt độ phòng (25 °C). Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ arsen của vật liệu thô và TC-20 được thể hiện ở hình 3. Kết quả cho thấy thời gian đạt cân bằng hấp phụ của cả vật liệu thô và TC-20 là ngay từ 10 phút đầu tiên. Vật liệu TC-20 có khả năng hấp phụ theo thời gian tốt hơn hẳn vật liệu thô. Tại 10 phút đầu, hiệu

suất hấp phụ của vật liệu TC-20 đạt 98,89% trong khi hiệu suất hấp phụ của mẫu thô chỉ đạt 89,72%.



Hình 4. Mối quan hệ giữa hiệu suất hấp phụ arsen trên vật liệu (H) và nồng độ arsen ban đầu trong dung dịch ( $C_0$ ).

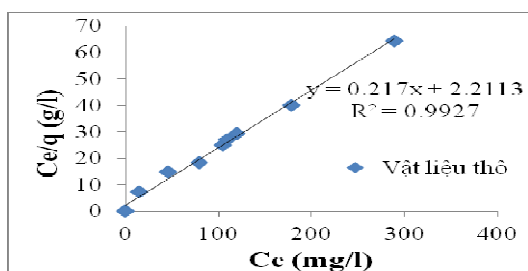
### 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến khả năng hấp phụ

Sự hấp phụ arsen của vật liệu được tăng lên khi tăng dần nồng độ ban đầu. Tuy nhiên, ở cả 2 mẫu thí nghiệm đến nồng độ khoảng 180 mg/L thì xu hướng hấp phụ của vật liệu đối với arsen đạt mức độ bão hòa (Hình 4). Kết quả từ hình 4 cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu do ảnh hưởng của nồng độ ban đầu vật liệu TC-20 có khả năng hấp phụ tốt hơn vật liệu thô. Khi nồng độ arsen ban đầu tăng lên, khả năng hấp phụ của vật liệu tăng dần và ổn định trên

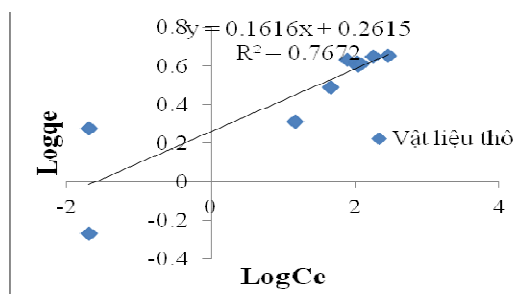
một dải nồng độ, hiệu suất hấp phụ giảm dần. Nồng độ arsen (V) ban đầu từ 10 - 30 mg/l, khả năng hấp phụ của vật liệu thô và TC-20 là như nhau. Khi tăng nồng độ ban đầu ( $C_0 > 30$  mg/l), khả năng hấp phụ của mẫu biến tính và mẫu thô có sự khác biệt rõ rệt. Nồng độ arsen ban đầu từ 30 - 150 mg/l, hiệu suất hấp phụ của mẫu thô tăng lên, nhưng vẫn thấp hơn mẫu biến tính. Khi nồng độ ban đầu tiếp tục tăng ( $C_0 > 150$  mg/l), thì khả năng hấp phụ của vật liệu ổn định và gần như không thay đổi. Như vậy, đối với những nguồn nước ô nhiễm arsen với nồng độ  $< 30$  mg/l có thể sử dụng vật liệu thô để xử lý arsen và với nguồn nước có nồng độ ô nhiễm 30-150 mg/l thì có thể sử dụng vật liệu TC-20 để xử lý arsen hiệu quả.

### 3.5. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả tính toán theo mô hình Langmuir và Freundlich của vật liệu thô và vật liệu biến tính được trình bày tại hình 5, 6 và bảng 2. Phương trình Langmuir có hệ số tương quan tương đối lớn ( $R^2 > 0,90$ ), chứng tỏ quá trình hấp phụ các ion kim loại trên vật liệu là phù hợp hơn với phương trình Langmuir. Mẫu biến tính đều phù hợp với mô hình Langmuir (vì hệ số tương quan  $R^2$  xấp xỉ 1), dung lượng hấp phụ cực đại  $q_{max} = 8,38$  mg/g. Quá trình hấp phụ trên mẫu thô cũng tuân theo mô hình Langmuir khi  $R^2$  cũng xấp xỉ 1 và dung lượng hấp phụ cực đại đạt  $q_{max} = 4,6083$  mg/g.

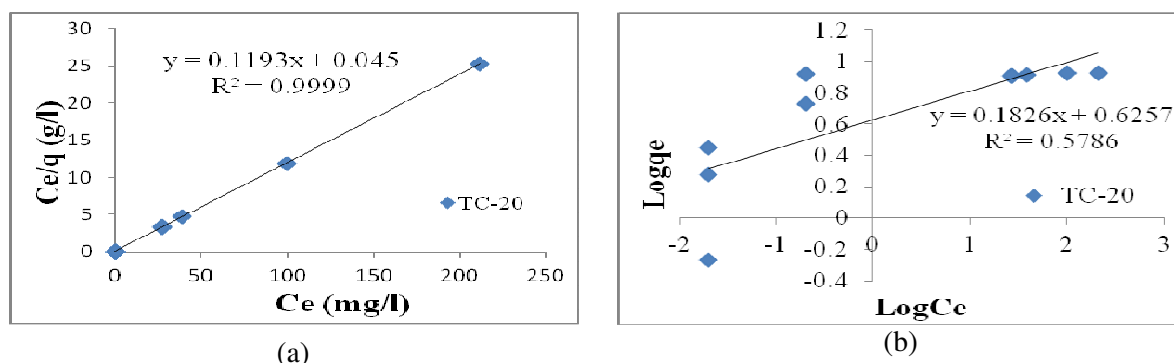


(a)



(b)

Hình 5. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) dạng tuyến tính quá trình hấp phụ As(V) của vật liệu thô.



Hình 6. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) dạng tuyến tính quá trình hấp phụ As(V) của vật liệu TC-20.

Bảng 2. Các thông số trong mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

	Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
	$q_{max}(mg/g)$	$R^2$	$K_L(l/mg)$	$K_F (mg/g)$	$R^2$	n
Vật liệu TC-20	8,3822	0,9999	2,6511	4,2238	0,5786	5,4764
Vật liệu thô	4,6083	0,9927	0,0981	1,8259	0,7672	6,1881

#### 4. Kết luận

Vật liệu TC-20 với tỷ lệ trộn laterit: silicagel là 1:1:0,1 là vật liệu phù hợp để hấp phụ asen với nguồn nước có nồng độ ô nhiễm asen <150mg/l. Theo kết quả chụp X - ray cho thấy vật liệu TC-20 có có thành phần khoáng sắt tăng mạnh so với bùn đỏ và laterit thô. Vật liệu TC-20 hấp phụ trong khoảng pH tối ưu từ 3,5 - 7, thời gian đạt cân bằng  $t = 10$  phút. Quá trình hấp phụ của vật liệu TC-20 tuân theo mô hình Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại  $q_{max} = 8,38$  mg/g. Hiệu suất hấp phụ của vật liệu cao nhất đạt 99,84%.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên trong đề tài mã số TN.16.23

#### Tài liệu tham khảo

[1] Nguyễn Mạnh Khải, Nguyễn Quốc Việt, Hoàng Thị Quỳnh Trang, Ô nhiễm asen trong nước ngầm

tại quy mô hộ gia đình tại xã Trung Châu, Đan Phượng, Hà Nội, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN 27 (2011) 22-29.

[2] K.B. Payne, T.M. Abdel-Fattah, Adsorption of Arsenate and Arsenite by Iron-Treated Activated Carbon and Zeolites: Effects of pH, Temperature, and Ionic Strength”, Journal of Environmental Science and Health 40 (2007) 723-749.

[3] L.Dimple, Adsorption of heavy metals: a review, International journal of environmental research and development 4(2014) 41-48.

[4] R.D.Sonali, P.K.Jayant, Biological methods for heavy metal removal- A review, International Journal of Engineering Science and Innovative Technology 2(2013) 304-309.

[5] Nguyễn Thị Hằng Nga, Nghiên cứu khả năng xử lý asen trong nước ô nhiễm bằng sản phẩm đất phong hóa nhiệt đới, Hội nghị khoa học thường niên, Đại học Thủy Lợi, 2014.

[6] Nguyễn Trung Minh, Nghiên cứu chế tạo sản phẩm hấp phụ trên cơ sở nguyên liệu khoáng tự nhiên bazan, đá ong, đất sét để xử lý nước thải ô nhiễm kim loại nặng và asen, Đề tài cấp nhà nước, KC02.25/06-10, 2011

[7] Đồng Kim Loan, Trần Hồng Côn, Lê Anh Trung, Hoàng Minh Trang, Nghiên cứu tổng hợp  $Fe(OH)_3 + MnO_2$ / Laterite làm vật liệu hấp phụ loại bỏ amoni trong môi trường nước, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN 27(2011) 164-169.

- [8] G.Yoann, M.P.Martin, Removal of arsenic from groundwater by adsorption onto an acidified laterite by-product, *Chemical Engineering Journal* 2(2013) 565-574.
- [9] H.Soner Altundogan, Sema Altundogan, Fikret Tumen (2002), "Arsenic adsorption from aqueous solution by activated red mud", *Waste Management*, (22), p. 357-363.
- [10] Nguyễn Mạnh Khải, Lưu Đức Hải, Trần Văn Quy, Nguyễn Xuân Huân, Trần Văn Sơn, Đánh giá biện pháp xử lý bùn đỏ ở các nhà máy nhôm khu vực Tây Nguyên", *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN* 27 (2011) 61-67.
- [11] Đinh Thị Hiền, Bùi Phương Thảo, Hoàng Minh Trang, Trần Văn Sơn, Nguyễn Mạnh Khải. Bước đầu thử nghiệm chế tạo vật liệu Bentonit-Sắt xử lý asen trong môi trường nước, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, 27 (2011), 89-95.

## Production of Adsorbent from Red Mud for the Removal of Arsenic in Aqueous Environment

Pham Thi Thuy, Nguyen Thi Thanh Mai, Nguyen Manh Khai

*Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam*

**Abstract:** The study presents the production of adsorbent for the removal of arsenic in aqueous environment from red mud, which was industrial wastes from alumina production plant. Red mud was mixed with agglutinative substances such as laterite, silicagel and different proportions to create pellets adsorbents RS-5, RS-10, RS15 and TC-20. TC-20 showed the best capacity for adsorbing arsenic and to continue the batch study to test the affected factors on removal arsenic in aqueous environment. The optimum pH of TC-20 adsorbent was in range 3.5-7.0. Adsorption isotherm was fitted with Langmuir isotherm with the maximum adsorption capacity reaching 8.38 (mg/g).

**Keywords:** Red mud, arsenic adsorption, adsorbent.