

Nghiên cứu khả năng hấp phụ As(V) trong môi trường nước bằng bã bùn đỏ Tây Nguyên sau tách loại hoàn toàn nhôm và các thành phần tan trong kiềm

Phạm Thị Mai Hương^{1,*}, Trần Hồng Côn², Trần Thị Dung²

¹Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, 298 Cầu Diễn, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 13 tháng 12 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 08 tháng 02 năm 2017; Chấp nhận đăng ngày 15 tháng 03 năm 2015

Tóm tắt: Bùn đỏ Tây Nguyên, bùn thải của quá trình sản xuất nhôm từ quặng bauxite chứa một số các oxit kim loại như sắt oxit, nhôm oxit, silic oxit, titan oxit...nhưng trong đó oxit sắt chiếm đến 45% ÷ 55%, nó là nguyên nhân tạo ra màu đỏ rất đặc trưng của bùn đỏ. Oxit sắt và các dạng oxyhidroxit sắt (FeOOH) là những chất có khả năng hấp phụ cao đối với kim loại nặng như As, Pb, Cu, Cd,... Trong bài báo này chúng tôi tiến hành tách loại nhôm oxit và một số oxit kim loại tan trong kiềm từ bùn đỏ Tân Rai (Tây Nguyên) bằng dung dịch NaOH, vật liệu thu được chủ yếu là các dạng oxit, oxyhidroxit sắt không tan trong kiềm, được rửa đến pH 7, đem sấy ở 60°C trong 24 h. Vật liệu mới được nghiên cứu khả năng hấp phụ Asen trong nước. Kết quả thu được chỉ ra rằng ở pH = 5, thời gian cân bằng hấp phụ là 90 phút và dung lượng hấp phụ đối với As(V) của vật liệu được xác định theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir đạt 7,57 mg/g.

Từ khóa: Bùn đỏ Tây Nguyên, tách loại nhôm, hấp phụ As(V).

1. Mở đầu

Asen là một chất độc hại trong môi trường nước, đặc biệt là trong nước ngầm gây ảnh hưởng rất nghiêm trọng đến sức khỏe con người, nó là nguyên nhân gây ra nhiều bệnh ung thư nguy hiểm. Hàng triệu người trên thế giới đã và đang phải sử dụng nguồn nước ngầm có mức độ ô nhiễm Asen rất cao [1]. Theo tổ chức Y tế thế giới (WHO), hàm lượng Asen cho phép trong nước ăn uống là 10 ppb, nhưng trong thực tế hàm lượng Asen trong nước ngầm

sử dụng cho mục đích sinh hoạt của con người thường khoảng 100 đến 300 ppb, gấp hàng chục lần tiêu chuẩn cho phép [2]. Trên thế giới và ở Việt nam đã có rất nhiều đề tài nghiên cứu về xử lý Asen trong nước với các phương pháp kết tủa, oxy hóa, trao đổi ion... được sử dụng với nhiều loại vật liệu khác nhau như đá ong biến tính, than hoạt tính, các oxit kim loại nhưng trong đó các dạng oxit sắt có khả năng hấp phụ rất cao với Asen và được ứng dụng rộng rãi [3, 4].

Bùn đỏ (Red mud) là chất thải rắn được thải ra từ quá trình tinh luyện quặng bauxite để sản xuất Al₂O₃ theo công nghệ Bayer. Bùn đỏ có độ kiềm rất cao, pH từ 11 đến 12 và chứa hàm

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-904355276.

Email: phamthimaihuong75@yahoo.com.vn

lượng lớn các oxit kim loại như Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, SiO₂, TiO₂... nhưng trong đó chủ yếu là oxit sắt có thể đạt đến 60%. Trên thực tế để sản xuất được 1 tấn Al₂O₃ thì sẽ thải ra đồng thời 1,5 tấn bùn đỏ. Theo Tập đoàn Than và khoáng sản Việt nam, với quy mô sản xuất của Nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ như hiện nay thì sau khoảng 50 năm nữa sẽ có hơn 1,15 tỷ tấn bùn đỏ tồn tại trên vùng đất Tây Nguyên, nếu không có biện pháp xử lý triệt để thì vấn đề ô nhiễm môi trường nơi đây sẽ ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người. Từ những thành phần có sẵn trong bùn đỏ đã có nhiều nghiên cứu xử lý bùn đỏ theo hướng biến tính nhiệt, trung hòa axit làm vật liệu hấp phụ Asen như H. Soner Altundogan và cộng sự hay kết quả nghiên cứu của TS Vũ Đức Lợi, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [5, 6]. Trong bài báo này chúng tôi xử lý bùn đỏ theo hướng thu hồi triệt để nhôm và khảo sát tính chất của các dạng oxit/hydroxit sắt, sự biến đổi của oxit/hydroxit sắt và tìm điều kiện biến tính tốt nhất để nâng cao khả năng hấp phụ Asen so với bùn đỏ nguyên khai, với mục tiêu là giảm thiểu tác hại, biến một chất thải nguy hại thành vật liệu thân thiện với môi trường.

2. Thục nghiệm

2.1. Chế tạo vật liệu

Bùn đỏ Tân Rai được lấy tại hồ chứa bùn thải của nhà máy Alumin Tân Rai, tỉnh Lâm Đồng. Mẫu bùn đỏ ở dạng khô, được loại bỏ các tạp chất cơ học như rễ và lá cây, rác sinh hoạt, cát, đá, sỏi... Bùn đỏ thô được sấy nhẹ ở 50-60°C, nghiền đến cỡ hạt 0,3 mm. Vật liệu được ký hiệu là **RM**.

Bùn đỏ thô Tân Rai được sấy ở nhiệt độ 60°C trong 24 h, nghiền nhỏ đến cỡ hạt 0,3 mm. Cân lượng bùn đỏ tiến hành hòa tách trong 4h ở nhiệt độ 110°C bằng dung dịch NaOH 4M. Lọc tách phần dung dịch, phần chất rắn thu được là các oxit sắt không tan trong kiềm dư. Dùng nước cất rửa đến pH 7, tiến hành lọc, sấy khô ở 50°C- 60°C trong 24h (vật liệu thu được ký hiệu là **RM- Fe**), sấy ở 90°C nung ở 350°C, 800°C

trong 4h (ký hiệu lần lượt là **RM-Fe 90**, **RM-Fe 350**, **RM-Fe 800**).

2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ As (V)

a) Quy trình thí nghiệm

Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng. Cân 0,5 gam mẫu bùn đỏ biến tính cho vào 50 ml dung dịch As (V) có nồng độ xác định cho từng thí nghiệm và được điều chỉnh về pH thích hợp theo yêu cầu. Hỗn hợp được đưa lên máy lắc với tốc độ lắc 150 v/ph trong thời gian xác định. Sau đó dung dịch được lọc qua giấy lọc băng xanh và hàm lượng As (V) trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang phổ nguyên tử kỹ thuật hidrua hóa (HVG-AAS) trên máy quang phổ AA-7000 Shimadzu. Tiến hành tương tự với mẫu bùn đỏ thô (RM) để đối chứng.

Hiệu suất và dung lượng hấp phụ trên các vật liệu được tính theo công thức:

$$H = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} (\%) \quad q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot 10^{-3}}{m} (\text{mg/g})$$

Trong đó :

q : dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g chất hấp phụ)

H : hiệu suất hấp phụ (%)

C₀ : nồng độ As (V) ban đầu (mg/l)

C_e : nồng độ As (V) còn lại sau khi hấp phụ (mg/l)

V : thể tích dung dịch As (V) (ml); m: khối lượng vật liệu (g)

b) Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch As (V) ban đầu tới quá trình hấp phụ trên vật liệu RM, RM- Fe được phân tích dựa trên hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến là Langmuir (phương trình 1) và Frenlich (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: C_f: nồng độ cân bằng của ion chất hấp phụ (mg/l)

q_{max} : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)
 K_L : hằng số hấp phụ Langmuir
 K_f, n : hằng số Frenlich

2.3. Phương pháp nghiên cứu cấu trúc vật liệu

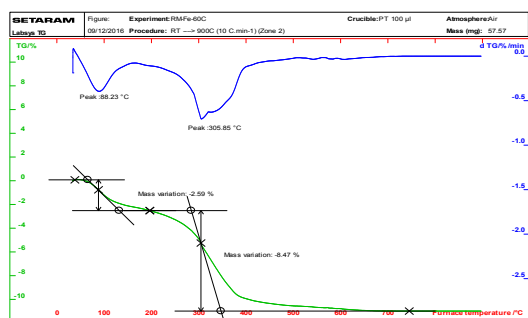
Các mẫu vật liệu biến tính được nghiên cứu đặc điểm hình thái, cấu trúc và so sánh với mẫu bùn đỏ thô chưa biến tính (RM) bằng các phương pháp như phân tích nhiệt, nhiễu xạ tia X (X-Ray), tán xạ năng lượng EDX, phương pháp hiển vi điện tử quét SEM, phương pháp đẳng nhiệt - hấp phụ (BET).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu cấu trúc của vật liệu

a) Giảm độ phân tích nhiệt của mẫu bùn đỏ biến tính RM-Fe

Mẫu bùn đỏ sau khi đã tách loại nhôm được đem chụp phân tích nhiệt. Giảm độ phân tích nhiệt được trình bày ở hình 1.

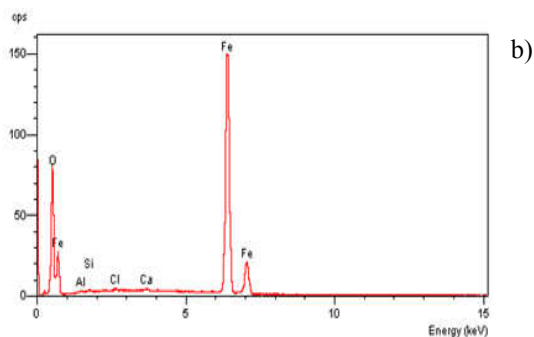
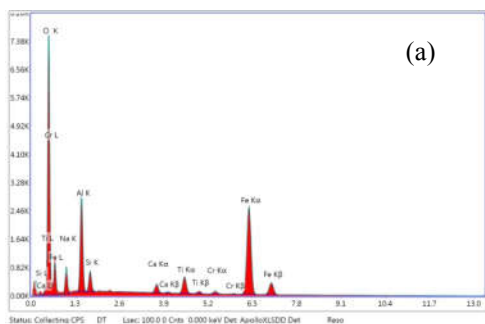


Hình 1. Giảm độ phân tích nhiệt của vật liệu RM-Fe.

Qua kết quả phân tích nhiệt (DTG) cho thấy xuất hiện 2 pic ở điểm 88,23°C và 305,85°C, tại các giá trị này có sự mất nước và hao hụt khối lượng. Cụ thể, ở nhiệt độ 88,23°C làm giảm 2,59% khối lượng, ở nhiệt độ 305,85°C làm giảm 8,47% khối lượng do mất nước và thay đổi cấu trúc vật liệu. Do vậy chúng tôi đã lấy các khoảng nhiệt độ này làm căn cứ để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đối với vật liệu biến tính.

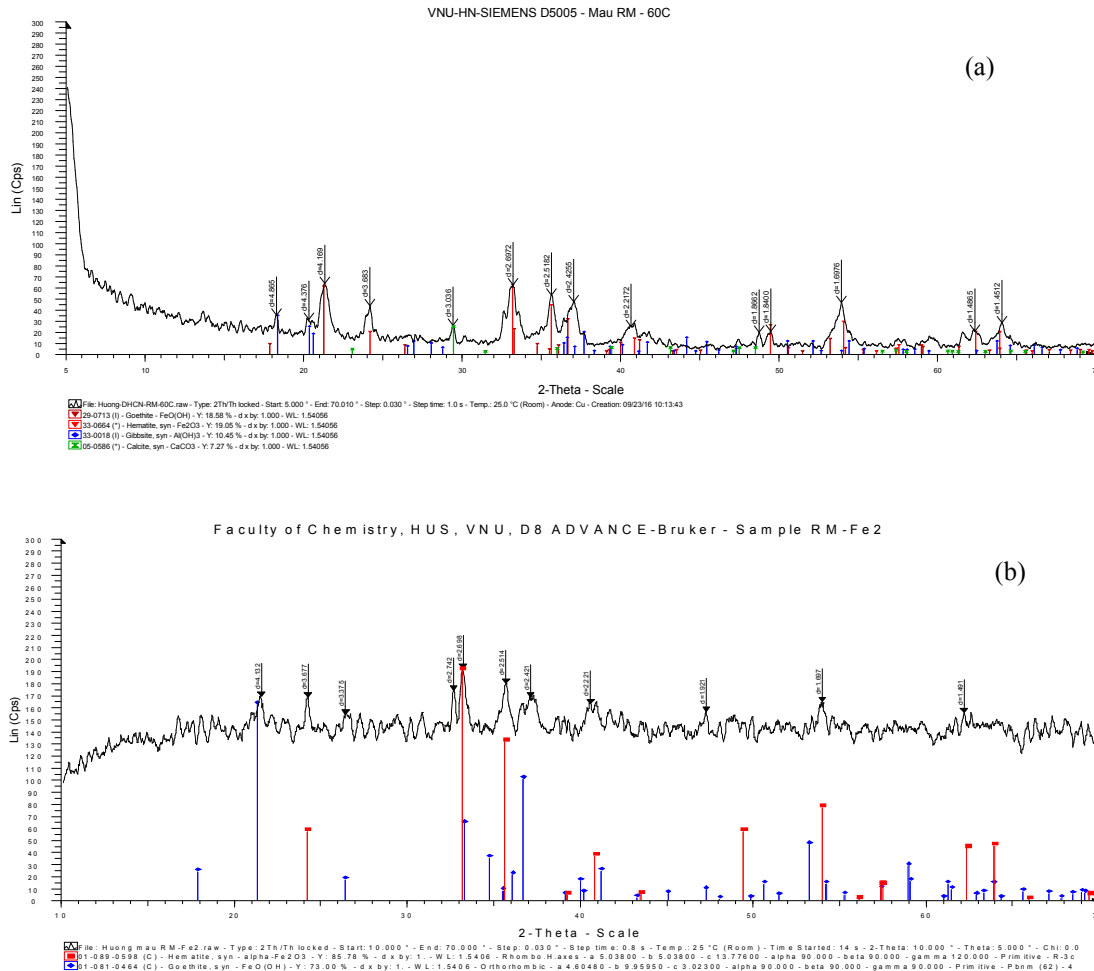
b) Kết quả chụp EDX của vật liệu

Từ kết quả chụp EDX cho thấy hàm lượng oxit nhôm ban đầu trong mẫu bùn đỏ thô là 13,36% khối lượng, nhưng ở mẫu bùn đỏ biến tính RM-Fe hàm lượng oxit nhôm chỉ còn lại là 0,25% khối lượng. Như vậy, sau khi dùng kiềm để hòa tách thì đã có đến 98% oxit nhôm được tách ra khỏi mẫu bùn đỏ ban đầu. Nhóm nghiên cứu đã tiến hành phân tích bằng phương pháp hóa học để xác định hàm lượng oxit nhôm trong mẫu bùn đỏ biến tính và phần dịch lọc được lấy từ quá trình hòa tách nhôm bằng NaOH. Theo phương pháp phân tích hóa học lượng oxit nhôm trong mẫu bùn đỏ thô RM là 13,37%, trong mẫu bùn đỏ đã biến tính RM-Fe là 0,27%, còn trong dịch lọc tách nhôm là 13,08% (được xác định theo phương pháp chuẩn độ complexon và quy đổi theo % khối lượng), có thể coi kết quả phân tích của 2 phương pháp là đồng nhất, oxit nhôm đã được tách bỏ khỏi mẫu bùn đỏ ban đầu.



Hình 2. Phổ EDX của mẫu bùn đỏ thô RM (a) và bùn đỏ biến tính RM-Fe (b).

c) Giảm độ nhiễu xạ tia X của vật liệu RM và RM-Fe



Hình 3. Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu vật liệu RM (a) và RM - Fe (b).

Ở giản đồ nhiễu xạ tia X của bùn đỏ thô RM, có các thành phần oxit/hydroxit như Goethite $FeO(OH)$, Hematite Fe_2O_3 và Gibbsite $Al(OH)_3$, calcite $CaCO_3$. Còn với mẫu bùn đỏ hòa tách bằng dung dịch NaOH (vật liệu RM-Fe) thì trên giản đồ nhiễu xạ chỉ còn xuất hiện Goethite $FeO(OH)$ ở các đỉnh pic đặc trưng với góc nhiễu xạ 2-theta-scale bằng $4,132^\circ$; $2,421^\circ$ và Hematit Fe_2O_3 với đỉnh pic đặc trưng tại các góc nhiễu xạ 2-theta-scale, bằng $2,698^\circ$; $2,514^\circ$. Kết quả phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X cũng phù hợp với kết quả phân tích theo phương pháp hóa học, phương pháp tán xạ năng

lượng EDX, oxit nhôm đã bị hòa tách khỏi mẫu bùn đỏ ban đầu, vật liệu thu được chỉ còn chứa Goethite, Hematite có khả năng hấp phụ rất tốt với Asen [7]. So với Gibbsite $Al(OH)_3$ thì Goethite $FeO(OH)$ và Hematite Fe_2O_3 có khả năng hấp phụ As (V) tốt hơn [8].

Để nghiên cứu sự biến đổi của oxit/hydroxit sắt (ở đây là Goethite và Hematite) đối với các mẫu bùn đỏ biến tính được sấy và nung ở các nhiệt độ khác nhau như RM- $90^\circ C$, RM- $350^\circ C$, RM- $800^\circ C$, nhóm nghiên cứu đã tiến hành phân tích theo phổ nhiễu xạ tia X, kết quả được tổng hợp ở bảng 1.

Bảng 1. Dạng tồn tại của oxit/hidroxit sắt và nhôm trong mẫu bùn đỏ thô RM và các mẫu bùn đỏ biến tính

Mẫu vật liệu	Dạng tồn tại của oxit/hidroxit sắt và nhôm	
	Sắt	Nhôm
RM	Goethite FeO(OH), Hematite Fe ₂ O ₃	Gibbsite Al(OH) ₃
RM -Fe	Goethite FeO(OH), Hematite Fe ₂ O ₃	-
RM -Fe 90	Goethite FeO(OH), Hematite Fe ₂ O ₃	-
RM-Fe 350	Hematite Fe ₂ O ₃	-
RM-Fe 800	Hematite Fe ₂ O ₃	-

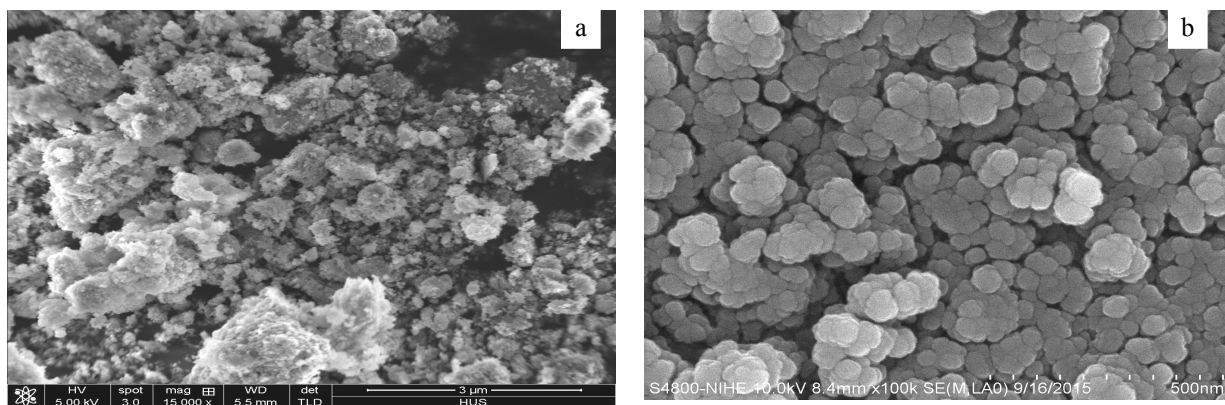
Mẫu vật liệu RM-Fe 90 sấy ở nhiệt độ 90°C so với mẫu RM-Fe các oxit/hidroxit sắt vẫn giữ nguyên dạng tồn tại, nhưng đã có sự biến đổi một phần thành Fe₂O₃ do mất nước tự do, trên phổ đồ cho thấy hàm lượng goethite giảm xuống, hàm lượng hematite tăng lên. Tuy nhiên đến nhiệt độ cao hơn ở 350°C có sự hao hụt khối lượng lớn do mất nước của FeO(OH), các dạng Goethite đã chuyển thành Fe₂O₃ theo phản ứng [9]: $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Alessandro và cộng sự là từ 250°C thì Goethite xảy ra quá trình mất nước, còn đến nhiệt độ từ 500-700°C thì sẽ mất nước hoàn toàn để tạo thành hematite [10]. Do đó ở nhiệt độ 350°C và 800°C vật liệu biến tính chỉ còn thấy có sự xuất hiện của tinh thể hematite Fe₂O₃. Sự biến đổi này sẽ liên quan đến diện tích bề mặt vật liệu và khả năng hấp phụ đối với As(V).

d) Ảnh SEM của vật liệu RM và RM-Fe

Từ hình ảnh SEM của hai loại vật liệu trước và sau khi biến tính ta thấy ở bùn đỏ thô RM các hạt vật liệu kết dính chặt với nhau thành những khối lớn, có thể đây là sự kết dính chủ yếu do nhôm hydroxit tạo nên. Còn đối với vật liệu biến tính RM-Fe với độ phóng đại 100.000 lần, thì thấy các hạt vật liệu có dạng hình cầu sắc nét xếp sắp ngẫu nhiên thành các khối chồng lên nhau trên bề mặt các hạt vật liệu, điều này chứng tỏ các thành phần kết dính ở dạng Al(OH)₃, Ca(OH)₂ hay SiO₂.H₂O đã bị loại bỏ gần như hoàn toàn, vật liệu chỉ còn là các hạt oxit/hidroxit sắt kích thước cỡ nanomet.e) Kết quả xác định diện tích bề mặt riêng BET

Để xác định rõ sự biến đổi của bề mặt vật liệu khi biến tính ở các nhiệt độ khác nhau, chúng tôi đã tiến hành xác định diện tích bề mặt riêng của các vật liệu trước và sau khi biến tính theo phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ BET. Kết quả xác định được thể hiện trong bảng 2:



Hình 4. Ảnh SEM của bùn đỏ thô RM (a), bùn đỏ biến tính RM-Fe (b).

Bảng 2. Diện tích bề mặt riêng của mẫu bùn đỏ thô (RM) và các mẫu bùn đỏ RM-Fe biến tính

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)
Bùn đỏ thô	40,71
RM	
RM- Fe	71,88
RM -Fe 90	64,20
RM-Fe 350	58,24
RM- Fe 800	23,72

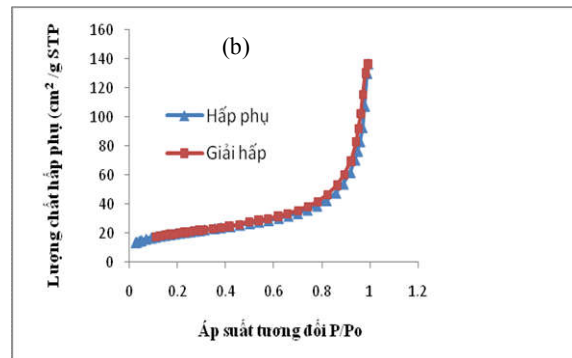
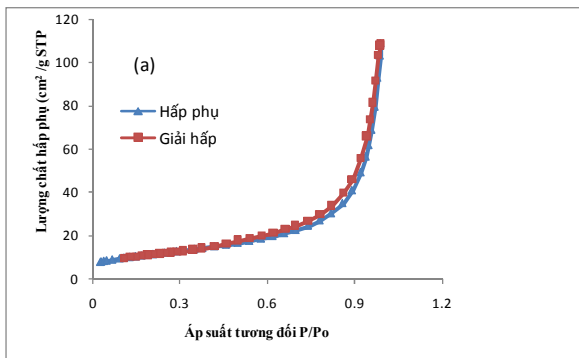
So với mẫu bùn đỏ thô ban đầu thì bùn đỏ sau khi tách nhôm có diện tích bề mặt lớn nhất do các thành phần kết dính các hạt oxit/hydroxit sắt làm giảm diện tích bề mặt vật liệu đã bị tách loại, bên cạnh đó kích thước các hạt của nhôm và sắt cũng ảnh hưởng đến diện tích riêng bề mặt vật liệu; nên khi tách nhôm ra khỏi bùn đỏ thì diện tích bề mặt riêng của vật liệu đã tăng lên đáng kể [11]. Diện tích bề mặt của RM-Fe cao hơn so với diện tích bề mặt của các vật liệu RM-Fe 90, RM-Fe 350, RM-Fe-800 có liên quan đến sự biến đổi dạng tồn tại và biến đổi của goethite FeOOH sang Hematite Fe₂O₃. Qua các nghiên cứu cho thấy diện tích bề mặt của

goethite cao hơn so với hematite, dẫn đến diện tích bề mặt giảm khi tăng nhiệt độ và sự hình thành của hematite [7, 12].

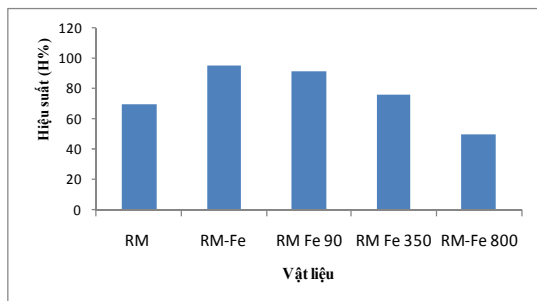
Kết quả phân tích trên đồ thị hình 5 cho thấy đường hấp phụ và giải hấp của hai vật liệu RM và RM- Fe đều thuộc kiểu IV,V theo phân loại của IUPAC, như vậy đa số lỗ xốp của vật liệu có kích thước trung bình. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu RM-Fe tăng lên so với bùn đỏ thô ban đầu sẽ rất thuận lợi cho quá trình hấp phụ Asen.

3.2. Đánh giá sơ bộ khả năng hấp phụ của các vật liệu

Để đánh giá sơ bộ khả năng hấp phụ của các loại vật liệu RM thô, RM- Fe, RM Fe 90, RM-Fe 350, RM-Fe 800, nghiên cứu được tiến hành như mô tả trên mục 2.2a với dung dịch As(V) có nồng độ ban đầu C₀ = 1000 ppb, pH hấp phụ là 5, thời gian tiếp xúc hai pha là 150 phút. Kết quả đánh giá hiệu suất hấp phụ được trình bày ở hình 6.



Hình 5. Đường hấp phụ giải hấp N₂ và phân bố kích thước lỗ xốp của bùn đỏ RM (a) và bùn đỏ RM-Fe (b).



Hình 6. Hiệu suất hấp phụ As(V) của các vật liệu.

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy vật liệu RM-Fe có hiệu suất hấp phụ As(V) cao nhất đạt 95,7% còn với bùn đỏ chưa biến tính là 69,5%, giá trị hấp phụ này hoàn toàn phù hợp với các kết quả phân tích cấu trúc của vật liệu. Do vậy chúng tôi lựa chọn vật liệu đã tách loại nhôm và sấy ở 60°C (RM-Fe) để khảo sát các bước tiếp theo.

3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Asen của vật liệu

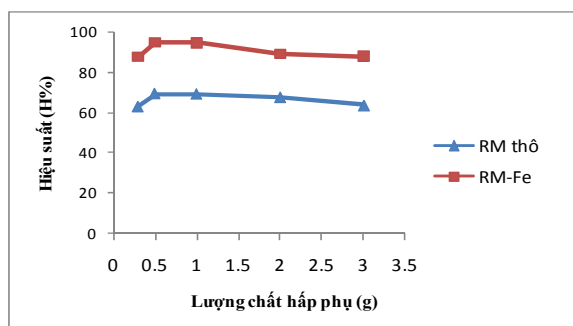
a) Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Lượng chất hấp phụ có ảnh hưởng đến khả năng phân tán chất bị hấp phụ lên bề mặt vật liệu, do đó gây ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ. Để lựa chọn được lượng chất hấp phụ tốt nhất cho quá trình hấp phụ, chúng tôi tiến hành cho lần lượt 0,3; 0,5; 1; 2; 3 g vật liệu khảo sát vào 50 ml dung dịch As(V) có nồng độ ban đầu 1000 ppb, tiến hành lắc trong thời gian 150 phút. Kết quả khảo sát được thể hiện ở hình 7.

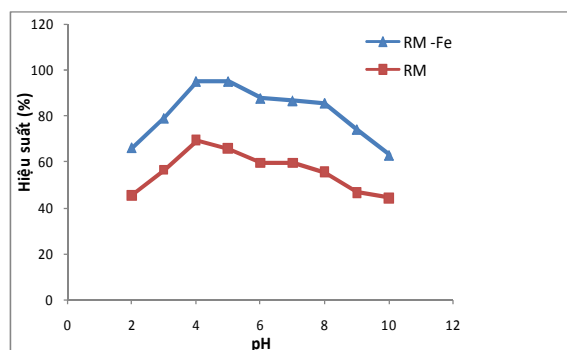
Theo kết quả khảo sát thì cả hai vật liệu bùn đỏ thô và bùn đỏ đã biến tính thì hiệu suất hấp phụ As(V) đều đạt giá trị cao nhất phù hợp với lượng chất hấp phụ là 0,5 g, hiệu suất của RM là 69,4%, với RM-Fe là 95,5%. Như vậy với nồng độ ban đầu của As không đổi, khối lượng vật liệu tăng không làm tăng hiệu suất hấp phụ vì với nồng độ cố định, tăng khối lượng chất hấp phụ sẽ cần một diện tích bề mặt lớn hơn, điều này cũng đúng với công thức tính hiệu suất hấp phụ ở mục 2.2.a, hiệu suất hấp phụ tỷ lệ nghịch với lượng chất hấp phụ [13].

b) Ảnh hưởng của pH

Để khảo sát ảnh hưởng của pH đối với mẫu bùn đỏ RM và RM-Fe chúng tôi đã tiến hành điều chỉnh pH của dung dịch hấp phụ từ 2 đến 10 bằng dung dịch axit HCl hoặc NaOH 0,1M; dung dịch As(V) sử dụng có nồng độ ban đầu là 1000 ppb và thời gian tiếp xúc hai pha với 150 phút. Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức trình bày trong mục 2.1a và kết quả được trình bày trên hình 8.



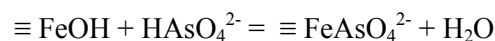
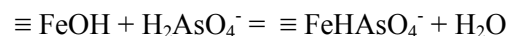
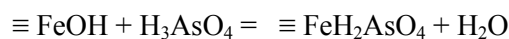
Hình 7. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ của RM và RM-Fe.



Hình 8. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ As(V) của vật liệu RM và RM-Fe.

Từ kết quả trên hình 6 cho thấy hiệu suất hấp phụ của cả hai vật liệu đều tăng dần theo pH của dung dịch, hiệu suất đạt giá trị ổn định và cao nhất ở pH từ 4-5, đến giá trị pH = 6 thì hiệu suất bắt đầu giảm. Điều này có liên quan đến điện tích trên bề mặt của vật liệu, sự có mặt của các nhóm hydroxyl OH⁻ trên bề mặt của vật liệu và sự trao đổi proton (H⁺). Nhóm này vừa có khả năng cho và nhận proton theo độ pH của dung dịch khi tiếp xúc với pha rắn. Quá trình nhận proton trên bề mặt (S-OH + H⁺ ↔ S-OH²⁺) xảy ra trong môi trường axit, trong khi đó quá trình nhường proton (S-OH ↔ S-O⁻ + H⁺) lại xảy ra trong môi trường kiềm [12, 14].

Theo các nghiên cứu thì As (V) tồn tại trong nước chủ yếu ở các dạng H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻, trong đó ở pH = 2-6 dạng tồn tại chủ yếu là H₂AsO₄⁻, pH = 7-10 tồn tại các dạng HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻ [12,13]. Các dạng tồn tại của asen (V) được hấp phụ trên bề mặt của oxit/hidroxit sắt tạo thành các phức monodentat theo phương trình [14]:



Hơn nữa điện tích điểm không (pH_{pzc}) của bùn đỏ nằm trong khoảng 8 ÷ 8,5 [13], của Hematite Fe₂O₃ là 6,7, của goethite là 6,8 [5,14] và khi pH dung dịch hấp phụ thấp hơn pH_{pzc}, bề mặt vật liệu tích điện dương thì quá trình hấp

phụ thuận lợi đối với các anion. Trong khi đó As(V) chủ yếu tồn tại ở dạng anion nên giá trị pH hấp phụ tốt nhất với As(V) là trong môi trường $pH < 7$. Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất hấp phụ As(V) cao nhất với RM-Fe đạt 95,7% ở $pH = 5$, với RM là 69,7% ở $pH = 4$ [15]. Chúng tôi đã lựa chọn các giá trị pH này để khảo sát các bước tiếp theo.

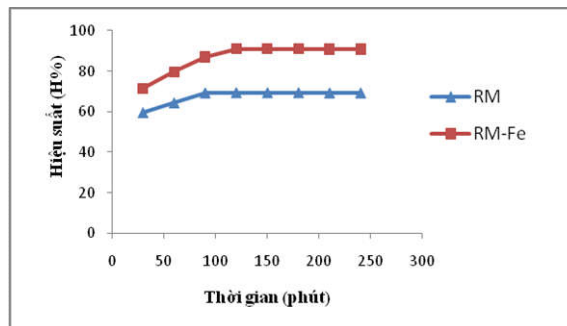
c) Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Để khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với vật liệu RM- Fe và RM thô; thực nghiệm được tiến hành với nồng độ As(V) ban đầu là 1000 ppb; pH dung dịch là với RM là 4, với RM-Fe là 5; thời gian tiếp xúc hai pha là 30, 60,90,120,150,180 và 240 phút. Kết quả được trình bày ở hình 9.

Từ kết quả trên hình 6 cho thấy thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với vật liệu bùn đỏ thô RM là 120 phút, còn đối với vật liệu RM-Fe là 90 phút. Giá trị thời gian tiếp xúc giữa hai pha sẽ được sử dụng cho các bước khảo sát tiếp theo.

3.4. Nghiên cứu mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Các kết quả nghiên cứu quá trình hấp phụ As(V) trên vật liệu bùn đỏ thô RM và bùn đỏ biến tính RM-Fe được phân tích dựa trên 2 mô hình đẳng nhiệt phổ biến là Langmuir và Freundlich. Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng với nồng độ ban đầu của As(V) tăng dần từ 1 ppm đến 200 ppm, pH hấp phụ là 4 với RM; là 5 với RM-Fe, thời gian cân bằng với RM và RM-Fe lần lượt là 90 và 120 phút. Kết quả khảo sát về tải trọng hấp phụ của vật liệu được tính theo phương trình 1 và 2 trình bày trên mục 2.2b và đường hấp phụ đẳng nhiệt tương ứng được thể hiện trên hình 10.

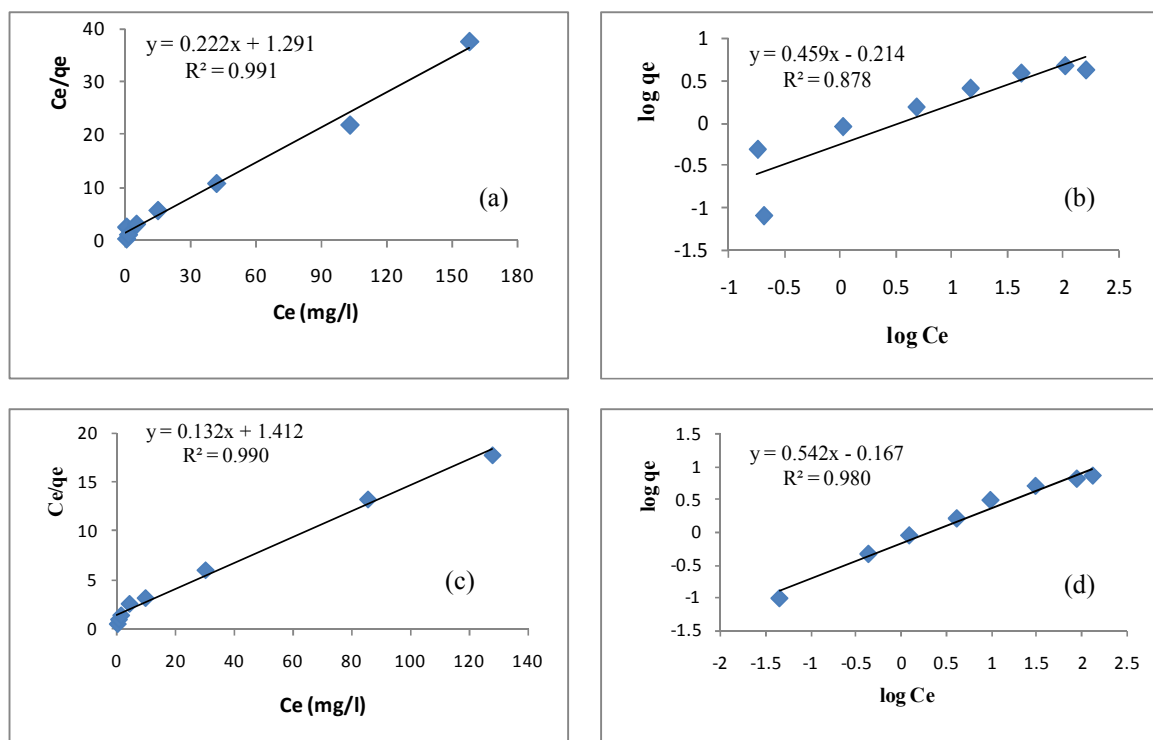


Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu RM và RM-Fe.

Bảng 3. Các thông số của hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, Freundlich của vật liệu RM và RM-Fe

Vật liệu	Đẳng nhiệt Freundlich			Đẳng nhiệt Langmuir		
	N	K_F	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L	R^2
RM	2,17	0,610	0,878	4,50	0,171	0,991
RM-Fe	1,84	0,680	0,980	7,57	0,093	0,990

Từ đồ thị trên có thể thấy rằng quá trình hấp phụ của ion As(V) trên cả 2 vật liệu phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir hơn là Freundlich. Điều này chứng tỏ rằng các tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu này tương đối đồng nhất và hiện tượng hấp phụ đơn lớp chiếm ưu thế hơn. Từ đó ta xác định được các giá trị thông số của hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ, hệ số tương quan của phương trình hồi quy, kết quả được trình bày ở bảng 3. Tải trọng hấp phụ As(V) của vật liệu RM là 4,50 mg/g, còn với vật liệu biến tính RM-Fe tải trọng hấp phụ đạt 7,57 mg/g.



Hình 10. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich của vật liệu RM (a), (b) của vật liệu RM-Fe (c), (d).

4. Kết luận

Bùn đỏ thô lấy tại nhà máy sản xuất Alumin Tân Rai được tách loại nhôm và các thành phần tan trong kiềm bằng dung dịch NaOH, vật liệu thu được đem sấy và nung ở các nhiệt độ khác nhau. Các dạng vật liệu thu được được phân tích các cấu trúc đặc trưng và khảo sát khả năng hấp phụ với As(V) trong môi trường nước. Vật liệu biến tính RM-Fe sấy 60°C trong 24 h có khả năng hấp phụ cao nhất đối với As(V) ở pH 5, thời gian cân bằng hấp phụ là 90 phút, hiệu suất hấp phụ đạt 95,7%, dung lượng hấp phụ tối đa của vật liệu theo mô hình Langmuir đạt 7,57 mg/g.

Tài liệu tham khảo

- [1] D.K. Nordstrom (2012), Worldwide occurrences of arsenic in ground water, *Science*, Vol. 296 (21), pp.2143-2145.
- [2] A.H.Smith, P.A. Lopipero, M.N. Bates, C.M. Steinmaus (2002), Arsenic epidemiology and drinking water standards, *Science*, Vol. 296 (21), pp.2145-2146.
- [3] S. Dxit, J.G Hering (2003), Comparison of arsenate (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implication for arsenic mobility, *Environment Science Technology* Vol.37, pp. 4142-4189.
- [4] J.I. Zhang, R. Stanforth, S.O. Pehkonen (2008), Irreversible adsorption of methyl arsenic, arsenate and phosphate onto goethite in arsenic and phosphate binary system, *Journal Colloid Interface Science* Vol. 317, pp. 35-43.
- [5] H. Soner Altundogan, Sema Altundogan, Fickert Tumen, Memnune Bildik (2001), Arsenic adsorption from aqueous solution by activated red mud, *Water Management* Vol. 22, pp.357-363.
- [6] Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Thị Vân (2015), Nghiên cứu chế tạo vật liệu xử lý asen từ bùn đỏ biến tính, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, Vol. 20, tr.140-151.

- [7] Javier Gimenez, Maria Martinez, Joan de Pablo, Miquel Rovira, Lara Duro (2007), Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite, *Journal of Hazardous Materials* Vol.141, pp.575-570.
- [8] Dion E.Giles, Mamata Mohapatra, Touma B.Issa, Shashi Anand, Pritam Singh (2011), Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water, *Journal of Environmental Management* Vol. 92, pp. 3011-3022.
- [9] PGS.TS Nguyễn Đức Vận (2013), Hóa học vô cơ, Tập 2- Các kim loại điển hình, NXB Khoa học và kỹ thuật.
- [10] Alessandro F.Gualtieri and Paolo Venturelli (1999), In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction, *American Mineralogist*, Vol. pp. 895-904.
- [11] Youngran Jeong (2005), The adsorption of arsenic (V) by iron (Fe_2O_3) and aluminum (Al_2O_3) oxide, Restrospective These and Dissertation.
- [12] Yannick Mamindy-Pajany, Charlotte Hurel, Nicolas Marmier, Michele Rome (2008), Arsenic adsorption onto hematite and goethite, *C.R. Chimie*, Vol. 12, pp.876-881.
- [13] Ramesh Chandra Sahu, Rajkishore Patel, Bankim Chandra Ray (2010), Utilization of activated CO_2 - neutralized red mud for removal of arsenate from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 1007-1013.
- [14] Suvasis dixit and Janet G. Hering (2003), Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility, *Environment Science Techlonogy*, Vol. 37, pp. 4182-4189.
- [15] Paola Castaldi, Margherita Silveti, Stefano Enzo, Pietro Melis (2010), Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbe onto red mud (a bauxite ore processing waste), *Journal of Hazardous Materials* Vol. 175, pp.172-178.

Study on the Adsorption of Arsenate in Aqueous Solution by Tay Nguyen Red Mud after Separating the Aluminium and other Soluble Components in Alkaline Solution

Pham Thi Mai Huong¹, Tran Hong Con², Tran Thi Dung²

¹Hanoi University of Industry, 298 Cau Dien, Hanoi, Vietnam

²VNU Hanoi University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

Abstract: Tay Nguyen red mud which is the waste material of alumina production from bauxite, contains some metal oxides such as iron oxide, aluminum oxide, silicon dioxide, titanium dioxide... in which iron oxide content ranges from 45% to 55% accounting for its red colour. The iron oxide and oxyhydroxides (FeOOH) have high adsorption ability for heavy metals such as As, Pb, Cu, Cd... In this study, sodium solution was used to separate aluminum oxide and other metals which are soluble in alkaline solution, from Tay Nguyen red mud. The new material containing only iron oxide, iron oxyhydroxide which are not soluble in alkaline solution was washed with distilled water until the pH of 7, then was dried at 60°C for 24h. The new material was used to adsorb As(V) in aqueous solution. The results showed that the optimum adsorption reached when pH was 5, the equilibrium time of 90 minutes and the adsorption capacity determined from Langmuir isothermal equation reached 7.57 mg/g for As(V).

Keywords: Tay Nguyen red mud, separated aluminium, adsorption of arsenate.