

Nghiên cứu xử lý axit picric trong nước bằng bùn đỏ biến tính

Nguyễn Văn Huống¹, Vũ Đức Lợi², Nguyễn Thanh Hải³, Nguyễn Mạnh Khải^{4,*}

¹*Viện Công nghệ mới, Viện Khoa học công nghệ quân sự,
17 Hoàng Sâm, Hà Nội, Việt Nam*

²*Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam*

³*Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Thái Nguyên,
Xã Quyết Thắng, Tp. Thái Nguyên, Tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam*

⁴*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 27 tháng 9 năm 2017

Chỉnh sửa ngày 16 tháng 11 năm 2017; Chấp nhận đăng ngày 13 tháng 11 năm 2017

Tóm tắt: Nghiên cứu đã khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ, nồng độ axit HCl đến quá trình biến tính bùn đỏ và đã xác định được điều kiện tốt nhất để biến tính bùn đỏ là ở 800°C và nồng độ axit HCl 2M. Vật liệu sau khi biến tính đã xác định được thành phần hóa học, cấu trúc pha của bùn đỏ và hình thái học của bùn đỏ bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét, nhiễu xạ bột tia X, BET. Nghiên cứu đã chỉ ra môi trường tối ưu để xử lý axit picric (TNP) bằng bùn đỏ biến tính là ở pH=3, quá trình hấp phụ của TNP tuân theo quy luật hấp phụ Langmuir và Freundlich.

Từ khóa: Bùn đỏ, bùn đỏ biến tính, hấp phụ TNP.

1. Mở đầu

Axit picric (TNP) được sử dụng cho hoạt động sản xuất thuốc phóng, thuốc nổ. Axit picric có công thức phân tử $C_6H_3N_3O_7$; khối lượng phân tử: 229,1 đvC, có dạng tinh thể màu vàng là một trong những hợp chất có tính axit mạnh nhất của phenol [1, 2]

TNP là chất độc hại, nuốt phải 1-2 gam có thể gây ngộ độc cho người. Bụi của axit picric gây kích thích da và mắt. Tác dụng lên mắt làm mắt đổi màu vàng. Khi tồn tại trong không khí với nồng độ 1-17,5mg/m³ trong 6 giờ TNP có

thể gây nhiễm độc nặng cho người. Bị ngộ độc axit picric có thể gây nhức đầu, buồn nôn, tiêu chảy, chóng mặt vàng da nước tiểu màu đỏ. TNP gây bệnh eczema, viêm thận, gây mất ngủ, liều gây chết của TNP đối với chuột là 0,5g/kg qua hệ tiêu hóa [1-3]. Để xử lý TNP trong nước thải đã có nhiều công trình nghiên cứu và áp dụng. Các phương pháp đã được nghiên cứu và áp dụng xử lý như phương pháp oxi hóa nâng cao (fenton, UV fenton), phương pháp điện hóa; phương pháp ozon hóa; phương pháp sử dụng thực vật [2-4]. Tuy nhiên hầu hết các công nghệ này khi áp dụng thực tế đều không thuận lợi và không đem lại hiệu quả cao do hoạt động không ổn định hoặc chi phí xử lý cao. Kỹ thuật hấp phụ sử dụng các chất hấp phụ rắn có khả năng ứng dụng rộng rãi và hiệu quả hơn để xử lý tách

* Tác giả liên hệ: ĐT: ĐT: 84-982959968

Email: khainm@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4141>

các chất hữu cơ trong nước thải sản xuất TNP có hiệu quả cao, chi phí thấp và dễ thực hiện. Trong những năm gần đây, các quan tâm được đặc biệt chú trọng vào việc phát triển các chất hấp phụ từ các phế phẩm hoặc chất thải công nghiệp rắn có hiệu suất hấp phụ cao, rẻ tiền như bùn đỏ, tro bay [5], bùn phèn [6]. Tiềm năng chế tạo các chất hấp phụ thay thế rẻ tiền sẽ có ứng dụng rộng rãi và hiệu quả trong việc xử lý tách loại TNP trong nước thải.

Bùn đỏ là chất thải của ngành công nghiệp khai thác và chế biến bauxit để 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) [7] và lượng bùn thải lớn. Ước tính hàng năm lượng bùn đỏ thải ra trên toàn thế giới khoảng 2,7 tỷ tấn [7] và ở Việt Nam khoảng 1 triệu tấn (còn tiếp tục tăng lên khi các dự án khai thác và chế biến bauxit sản xuất alumin được tăng công suất và mở rộng tại Tây Nguyên). Do đó, 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 lấy từ nhà máy Alumin Lâm Đồng được nghiên cứu để sử dụng làm nguyên liệu chế tạo vật liệu hấp phụ xử lý tách loại TNP trong môi trường nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất

- Dung dịch TNP trong môi trường nước ở các nồng độ khác nhau (16,3; 35,1; 72,0; 100,5 mg/L).
- Dung dịch HCl, NaOH (Merck CO. (Đức)).
- pH của dung dịch được điều chỉnh bằng cách thêm vào lượng vừa đủ dung dịch HCl 0,1M hoặc dung dịch NaOH 0,1M.

2.2. Chuẩn bị mẫu bùn đỏ

Mẫu bùn đỏ được lấy tại nhà máy Alumin-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 được tách từ bùn đỏ thải ướt theo phương pháp lọc ép áp suất cao sẽ được sấy khô ở 105°C. Mỗi mẫu cân 100g 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. Sau đó tiến hành phân tích thành phần, cấu trúc pha và chụp SEM. Kết quả chọn được mẫu bùn đỏ biết tính ở nhiệt độ 800°C phù hợp với nghiên cứu.

2.3.2. Hoạt hoá bằng axit

Mẫu bùn đỏ sau khi biến tính ở nhiệt độ 800°C được hoạt hoá bằng axit với các nồng độ khác nhau, tiến hành như sau: Cân 100g bùn đỏ đã được biến tính bằng nhiệt, hòa tan trong 1 lít dung dịch HCl có nồng độ: 0,5M; 1M; 1,5M; 2M; 2,5M; 3M khuấy đều trong 2 giờ. Sau đó lọc và rửa với 1 lít nước cất (rửa 1 lần) 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 TNP.

2.4. Thí nghiệm hấp phụ axit picric (TNP)

Trong nghiên cứu về khả năng hấp phụ TNP của bùn đỏ, các đặc tính hấp phụ được nghiên cứu theo phương pháp mẻ thí nghiệm và được đánh giá theo chế độ tĩnh tại nhiệt độ phòng. Cho 1 g bùn đỏ cho vào 100 ml TNP đựng trong bình nón 250ml có nút đậy có nồng độ xác định. pH của dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1M hoặc dung dịch NaOH 0,1M. Dung dịch được khuấy liên tục bằng khuấy từ (400 vòng/phút) trong suốt thời gian thực hiện tương tác và lọc. Nồng độ của TNP trong dịch lọc được xác định bằng phương pháp trắc quang. Nồng độ của TNP hấp phụ được tính là hiệu số của nồng độ TNP ban đầu và nồng độ TNP cuối cùng trong dịch lọc.

Xử lý kết quả theo các công thức:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \text{ và}$$

$$\text{Hấp phụ (\%)} = \frac{(C_0 - C_e).100\%}{C_0}$$

Trong đó:

Q_e : Dung lượng hấp phụ (mg/g);

C_0 : Nồng độ TNP ban đầu (mg/L);

C_e : Nồng độ TNP khi cân bằng được thiết lập (mg/L);

V : Thể tích dung dịch TNP (l);

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.

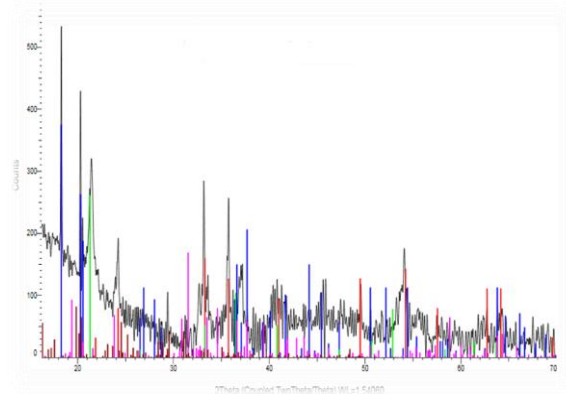
Kết quả phân tích cho thấy, thành phần chính của bùn đỏ là Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 và TiO_2 .

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 D8 Advance) sử dụng bức xạ $\text{Co K}\alpha$ với kính lọc Fe. Tốc độ quét góc là 0,001 độ/giây và khoảng góc quét từ 0 tới 140°. 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, Silicom dioxide, Sodium Aluminum Silicat hydrat, mặc dù TiO_2 chiếm 6,88% 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.

Bảng 1. Thành phần hoá học của bùn đỏ

TT	Thành phần hoá học	Đơn vị	Kết quả
1	Fe_2O_3	%	54,00
2	Al_2O_3	%	16,42
3	SiO_2	%	5,14
4	TiO_2	%	6,88
5	Mất khi nung (MKN)	%	11,68
6	CaO	%	2,30
7	MgO	%	0,17



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

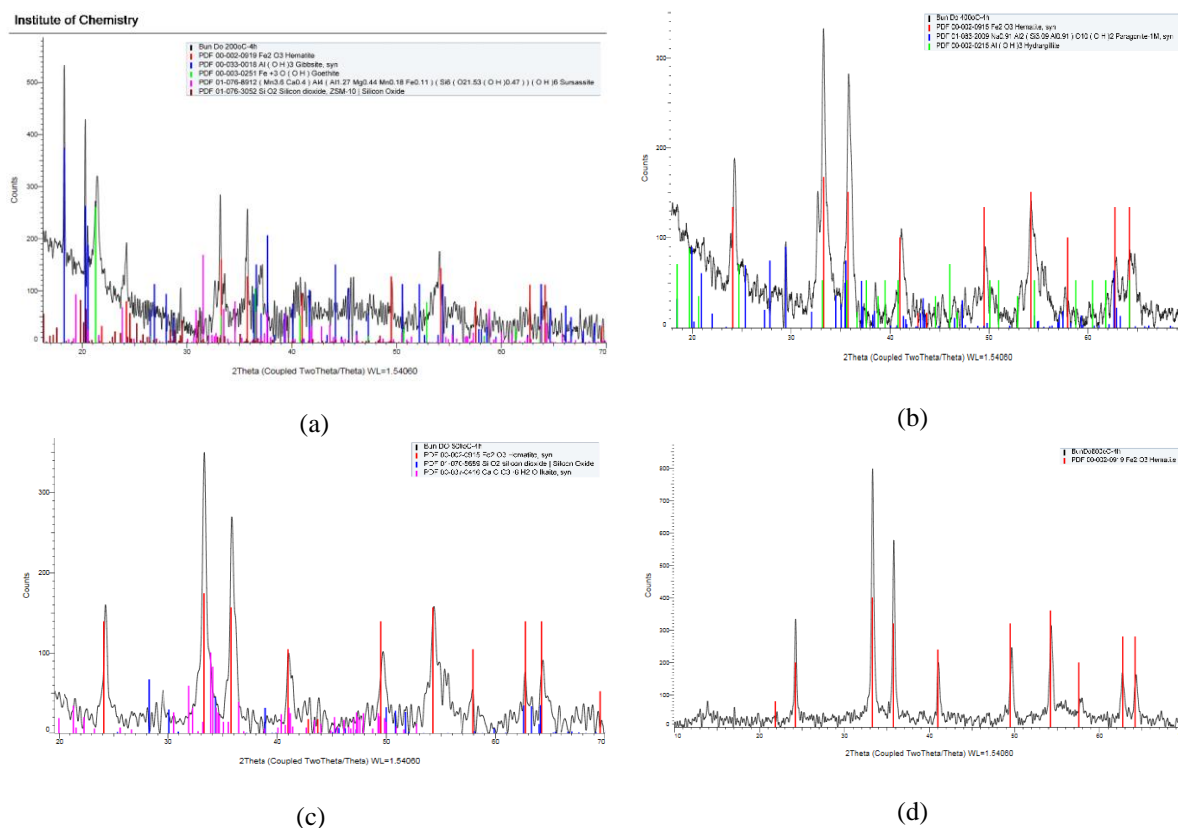
Đề tăng khả năng hấp phụ, bùn đỏ cần phải được hoạt hóa bằng nhiệt sau đó hoạt hóa bằng axit.

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 2.

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 Geothite 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 Geothite 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.



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 2. Cấu trúc pha của các hợp phần trong bùn đỏ khô và 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
Bùn đỏ khô	Gibbsite	Goethite	Hematite	Silicom dioxide	Sodium Aluminum Silicat hydrat
200	Gibbsite	Goethite	Hematite	Silicom dioxide	Sodium Aluminum Silicat hydrat
400	Gibbsite	-	Hematite	-	Sodium Aluminum Silicat hydrat
600	-	-	Hematite	Silicom dioxide	Sodium Aluminum Silicat hydrat
800	-	-	Hematite	-	Sodium Aluminum Silicat hydrat

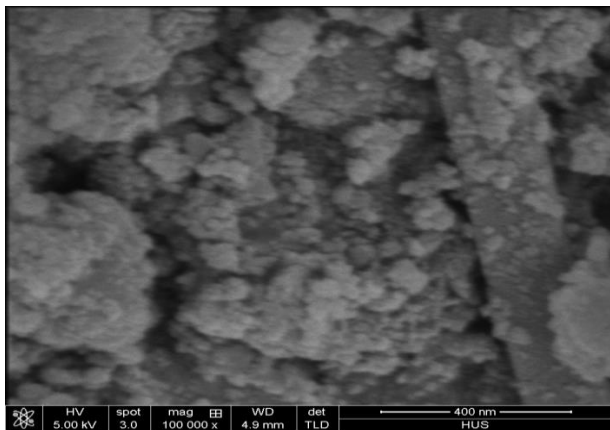
Khi biến tính ở nhiệt độ 600°C thì chỉ còn tín hiệu pic chủ yếu của pha Hematit và Sodium Aluminum Silicat hydrat.

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.

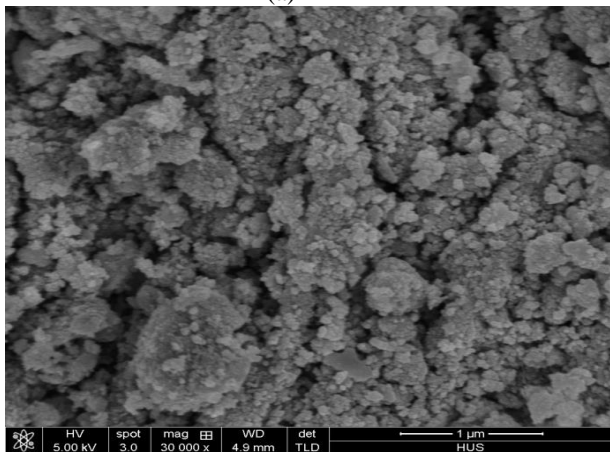
3.1.3. Hình thái học của bùn đỏ

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

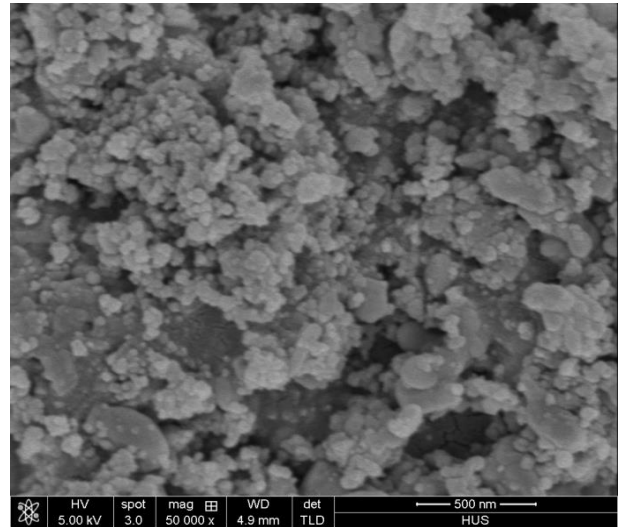
Kết quả trên Hình 3(a) cho thấy bùn đỏ khô sau khi được rửa sạch có dạng hạt mịn có kích thước hạt trung bình <200 nm, trong thành phần có chứa các phiến pilosilicate.



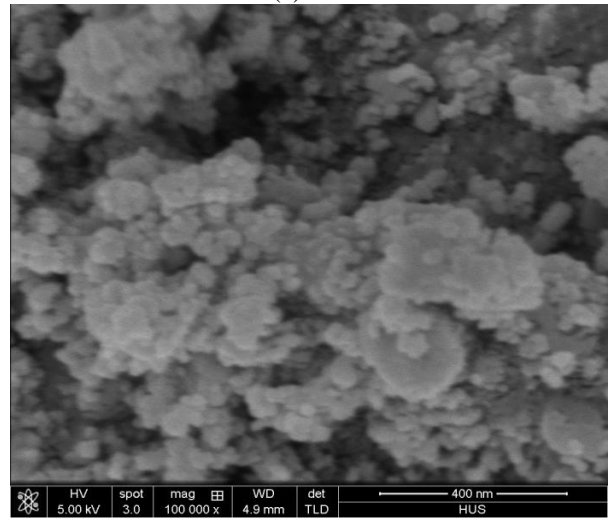
(a)



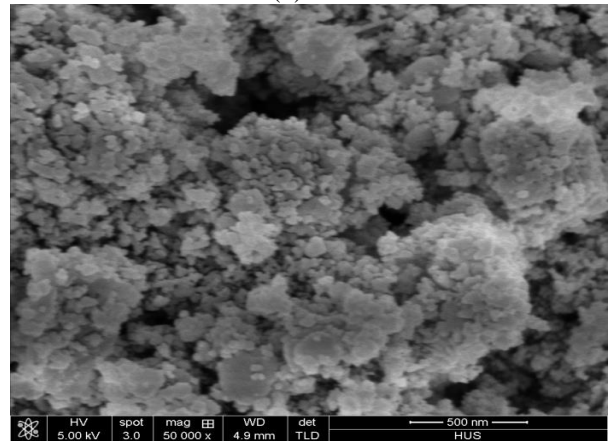
(b)



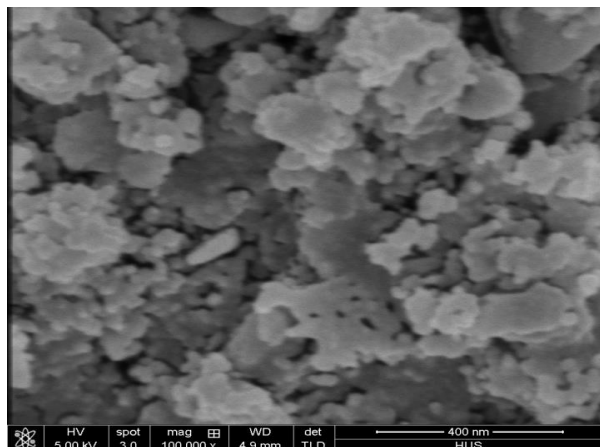
(c)



(d)



(e)



(f)

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 600°C; (c) mẫu bùn đỏ sau khi hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C; (d) mẫu bùn đỏ sau khi hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C và tiếp tục được hoạt hoá bằng axit HCl 1M; (e) mẫu bùn đỏ sau khi hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C và tiếp tục được hoạt hoá bằng axit HCl 1,5M và (f) mẫu bùn đỏ sau khi hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C và tiếp tục được hoạt hoá bằng axit HCl 2M.

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.

Bảng 3. 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 800°C trong 4h	15,0	21,0
2	Hoạt hóa bằng nhiệt ở 800°C trong 4h, sau đó hoạt hóa bằng axit HCl 1M sau 4h	24,0	33,0
3	Hoạt hóa bằng nhiệt ở 800°C trong 4h, sau đó hoạt hóa bằng axit HCl 2M sau 4h	92,7	140,0

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 3.

Các kết quả xác định diện tích bề mặt BET và Langmuir cho thấy hoạt hóa bùn đỏ bằng nhiệt làm tăng 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 1 M trong 4 giờ, các mẫu bùn đỏ đều cho thấy diện tích bề mặt tăng lên đáng kể, gấp 1,5 lần, xử lý bằng axit HCl 2 M trong 4 giờ cho thấy diện tích bề mặt tăng lên 6,2 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 2 M trong 4h, mẫu bùn đỏ xuất hiện cấu trúc hạt rõ ràng và có kích thước lớn hơn (Hình 3(f)); các pha calcite biến mất, cường độ của các tín hiệu của quartz tăng lên. 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.

3.2. Hấp phụ TNP trên bùn đỏ

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ TNP của vật liệu.

pH của dung dịch có ảnh hưởng quan trọng đến quá trình hấp phụ của vật liệu hấp phụ và dung dịch. Trong nghiên cứu này sẽ tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch ban đầu đến hiệu suất xử lý TNP. Nồng độ pH được thay đổi ở mức pH=3; pH=5; pH=7 và pH=9. Kết quả về ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ TNP của vật liệu được thể hiện tại Bảng 4 và Bảng 5.

Kết quả khảo sát cho thấy khi tăng pH từ 3 đến 9 thì hiệu suất xử lý đều giảm, giá COD thì tăng dần. Kết quả khảo sát cho thấy với điều kiện pH = 3 hiệu suất xử lý TNP bằng bùn đỏ hoạt hóa đạt giá trị cao nhất; giá trị COD nhỏ nhất.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của vật liệu hấp phụ

Để khảo sát ảnh hưởng của vật liệu hấp phụ đến hiệu suất xử lý TNP, Nghiên cứu đã tiến hành thí nghiệm trên vật liệu được xử lý ở các điều kiện khác nhau (RM200 nung ở nhiệt độ 200°C; RM400 nung ở nhiệt độ 400°C; RM600 nung ở nhiệt độ 600°C; RM 800 nung ở nhiệt độ 800°C; R800-1M nung ở nhiệt độ 800°C sau đó hoạt hóa tiếp bằng axit HCl 1M; R800-2M nung ở nhiệt độ 800°C sau đó hoạt hóa tiếp bằng axit HCl 2M. Kết quả khảo sát được thể hiện tại Hình 4.

Kết quả khảo sát hiệu suất xử lý của các loại vật liệu cho thấy vật liệu RM800-2 M có khả năng hấp phụ tốt nhất. Kết quả này phù hợp với kết quả chụp SEM và X-ray, đo diện tích bề mặt của vật liệu ở Hình 2, Hình 3 và Bảng 3.

3.2.3. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

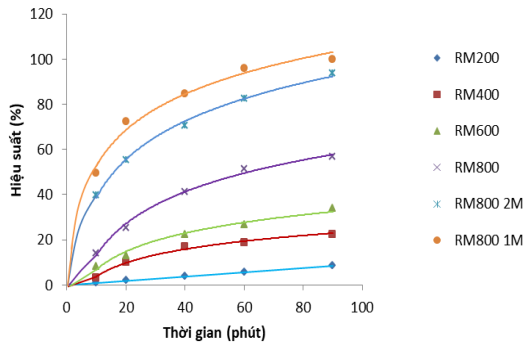
Anh hưởng của lượng chất hấp phụ (bùn đỏ hoạt hoá) đến hiệu suất hấp phụ TNP được nghiên cứu bằng cách thay đổi khối lượng bùn đỏ hoạt hoá từ 0,25 - 1,5g sử dụng trong thí nghiệm hấp phụ với nồng độ TNP ban đầu là 35,1 mg/l được điều chỉnh pH tới 3. Kết quả được trình bày trong Hình 5 cho thấy khi tăng lượng bùn đỏ sử dụng làm vật liệu hấp phụ, hiệu suất hấp phụ TNP tăng dần và đạt cực đại khi lượng bùn đỏ là 1 g nhưng sau đó hiệu suất hấp phụ TNP lại giảm.

Bảng 4. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý TNP ($C_0 = 35,1$ mg/l, số gam vật liệu $m = 1$ g)

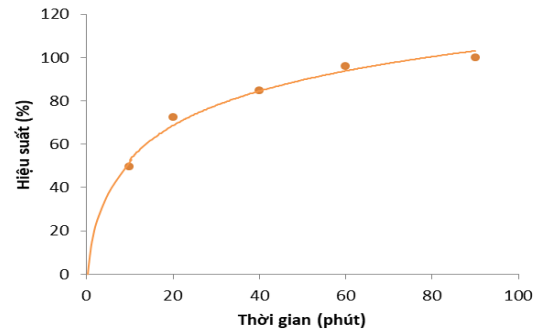
Thời gian (phút)	pH							
	3		5		7		9	
	C (mg/l)	H (%)	C (mg/l)	H (%)	C (mg/l)	H (%)	C (mg/l)	H (%)
0	35,1	0	35,1	0	35,1	0	35,1	0
10	17,7	49,6	19,7	43,7	24,7	29,4	30,7	12,3
20	8,9	74,5	11,6	66,8	20,6	41,3	28,1	19,6
40	5,4	84,5	7,9	77,5	17,8	49,1	25,0	28,5
60	1,4	96,0	5,1	85,4	15,2	56,6	22,6	35,4
90	0,0	100	2,5	92,7	10,0	71,3	20,1	42,7

Bảng 5. Giá trị COD trước và sau xử lý khi thay đổi pH

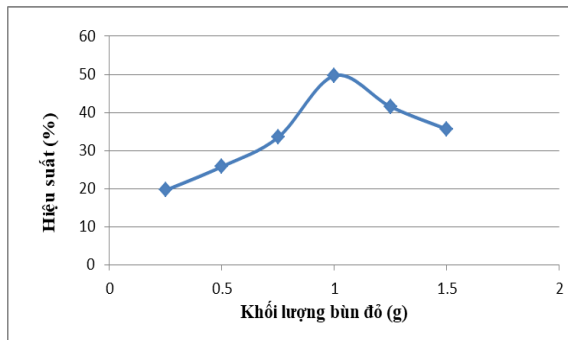
COD (mg O ₂ /l)	pH			
	3	5	7	9
COD _{ban đầu}	38,01	38,12	38,25	38,50
COD _{sau xử lý 90 phút}	0,15	2,75	10,89	21,83



Hình 4. Khảo sát ảnh hưởng của loại vật liệu đến hiệu suất xử lý TNP



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất hấp phụ TNP của bùn đỏ



Hình 5. Khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Kết quả cho thấy khi tăng lượng bùn đỏ sử dụng làm vật liệu hấp phụ, hiệu suất hấp phụ TNP tăng dần và đạt cực đại khi lượng bùn đỏ là 1g, hiệu suất hấp phụ TNP không thay đổi khi tăng lượng vật liệu. Chọn lượng vật liệu là $m = 1g$ để thực hiện các thí nghiệm.

3.3.5. Ảnh hưởng của thời gian

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất hấp phụ TNP của bùn đỏ hoạt hóa được nghiên cứu như miêu tả trong thí nghiệm về hấp phụ TNP khi tăng dần thời gian hấp phụ cho tới khi cân bằng hấp phụ được thiết lập. Lượng bùn đỏ được cố định là 1 g/l và nồng độ TNP ban đầu là 35,1 mg/l với pH dung dịch là 3. Kết quả được trình bày trong Hình 6.

Hiệu suất hấp phụ TNP của bùn đỏ tăng nhanh theo thời gian. Sau khoảng 60 phút cân bằng hấp phụ TNP của bùn đỏ được thiết lập. Hiệu suất hấp phụ TNP sau đó gần như không thay đổi theo thời gian.

3.3. Đẳng nhiệt hấp phụ TNP

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.

Phương trình Langmuir được áp dụng trong cân bằng hấp phụ như sau:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Dạng tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir như sau:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L}$$

Trong đó: C_e (mg/L) là nồng độ TNR tại thời điểm cân bằng, q_e (mg/g) là năng lực hấp phụ của TNR 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. Từ phương trình, đồ thị biểu thị sự phụ thuộc tuyến tính của C_e/q_e vào C_e xác định được các thông số q_{max} và K_L từ độ dốc và điểm cắt trục tung của đồ thị tương ứng.

Phương trình Freundlich được áp dụng trong cân bằng hấp phụ như sau:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Trong đó:

q_e : Dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g).

C_e : Nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch ở trạng thái cân bằng (mg/l).

K_f : Hằng số đẳng nhiệt Freundlich.

n : Hệ số mũ đẳng nhiệt Freundlich, ($n > 1$).

Ta tuyến tính phương trình trên thành:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \cdot \log C_e$$

Biểu diễn sự phụ thuộc của $\log q_e$ theo $\log C_e$, ta sẽ xác định được hằng số K_f , hệ số n .

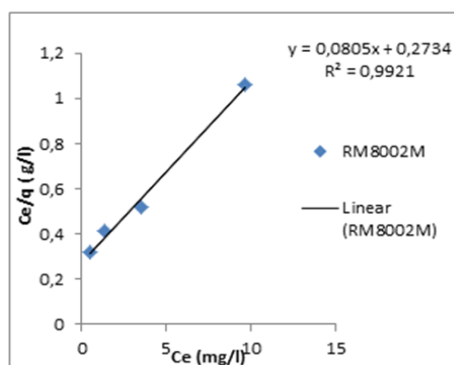
Các kết quả nghiên cứu về đường đẳng nhiệt hấp phụ TNP được tổng kết trong Bảng 6 và thể hiện trên Hình 7.

Các thông số hấp phụ đẳng nhiệt của mô hình Langmuir và Freundlich cho từng loại mẫu được trình bày trong Bảng 7.

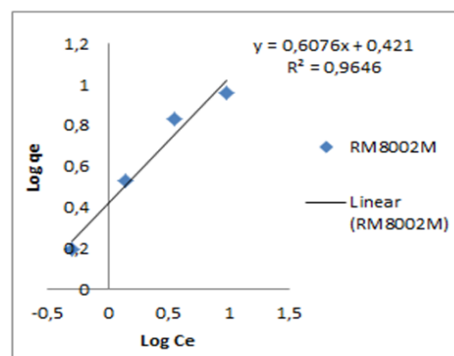
Từ đồ thị Hình 7 và các thông số hấp phụ đẳng nhiệt tính toán được ở Bảng 7 có thể thấy rằng hệ số tương quan R^2 cao cho mô hình hấp phụ Langmuir ($R^2 = 0,992$) và Freundlich ($R^2 = 0,965$). Mẫu vật liệu phù hợp với cả hai mô hình Langmuir và Freundlich (hệ số tương quan R^2 xấp xỉ 1), dung lượng hấp phụ cực đại $q_{max} = 9,09$ mg/g.

Bảng 6. Kết quả đẳng nhiệt hấp phụ TNP trên bùn đỏ hoạt hoá

TT	Hấp phụ TNP					
	C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/l)	$\text{Log} q_e$	$\text{Log} C_e$
1	16,26	0,50	1,58	0,317	0,197	-0,301
2	35,10	1,39	3,37	0,412	0,527	0,143
3	72,05	3,54	6,85	0,517	0,835	0,549
4	100,5	9,64	9,09	1,061	0,958	0,984



(a)



(b)

Hình 7. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) dạng tuyến tính quá trình hấp phụ TNP của mẫu RM800-2M.

Bảng 7. Các thông số trong mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của mẫu RM800-2M

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
$q_{\max}(\text{mg/g})$	R^2	$K_L(\text{L/mg})$	$K_F(\text{mg/g})$	R^2	n
9,086	0,992	0,419707	2,638818	0,965	1,344765

4. Kết luận

Kết quả phân tích ảnh SEM và phổ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy bùn đỏ sau biến tính ở nhiệt độ 800°C và axit HCl 2M có kính thước hạt bùn đỏ biến tính đồng đều nhất. Kết quả đo diện tích bề mặt cho thấy diện tích bề mặt của bùn đỏ sau hoạt hóa ở nhiệt độ 800°C và axit HCl 2M gấp 6,2 lần so với hoạt hóa bằng nhiệt và gấp 3,8 lần so với hoạt hóa bằng nhiệt ở 800°C sau đó hoạt hóa bằng axit HCl 1M.

Kết quả khảo sát cho thấy ở điều kiện pH=3 khả năng hấp phụ của bùn đỏ với TNP đạt hiệu suất cao hơn so với ở môi trường pH=5, pH=7 và pH=9. Kết quả khảo sát cũng cho thấy vật liệu được biến tính ở nhiệt độ 800°C và axit HCl 2M (R800 2M) cho hiệu suất hấp phụ TNP lớn nhất so với các loại vật liệu khác (RM200, RM400, RM600, RM800, RM800 1M).

Đường đẳng nhiệt hấp phụ của TNP với bùn đỏ biến tính tuân theo quy luật hấp phụ Langmuir và Freundlich.

Tài liệu tham khảo

- [1] Lê Thị Thoa (2000). Nghiên cứu quá trình phân hủy styphnic axit bằng ozon. Luận văn Th.S, Trung tâm KHKT - CNQS.
- [2] Nguyễn Quang Toại (2005). Nghiên cứu quá trình phân hủy 2,4,6-TNT, 2,4-DNT, 2,4,6-TNR bằng phương pháp điện hóa và ứng dụng trong xử lý nước thải công nghiệp. Luận án TS Hoá học, Trung tâm KHKT - CNQS.
- [3] Đỗ Bình Minh, Vũ Quang Bách, Đỗ Ngọc Khuê, Trần Văn Chung, Tô Văn Thiệp, Nguyễn Văn Hoàng (2010). Nghiên cứu khả năng sử dụng một số loại thực vật thủy sinh để xử lý nước thải nhiễm thuốc nổ Trinitrophenol (Axit Picric). Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự, số đặc biệt, 9-2010, tr.07-13. (ISSN 1859-1043).
- [4] V.Kavitha, K. Palanivelu (2005). Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. Journal of Photochemistry and Photobiology: Chemistry, Vol .170, pp.83-95.
- [5] Liu, Y.; Naidu, R.; Ming, H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. Geoderma 2011, 163, 1-12.
- [6] Liu, Y.; Lin, C.; Wu, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. Journal of Hazardous Materials 2007, 146, 255-261.
- [7] Liu, Z.; Li, H. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud-A review. Hydrometallurgy 2015, 155, 29-43.

Study on Removal of Picric Acid in Aquatic Environment by Using Modified Red Mud

Nguyen Van Huong¹, Vu Duc Loi², Nguyen Thanh Hai³, Nguyen Manh Khai⁴

¹*Institute for New Technology, Academy of Military Science and Technology,
17 Hoang Sam, Hanoi, Vietnam*

²*Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet Street, Hanoi, Vietnam*

³*Thainguyen University of Agriculture and Forestry,
Quyet Thang commune, Thai Nguyen City, Thai Nguyen, Vietnam*

⁴*VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam*

Abstract: In this study the influence of temperature, hydrochloric acid concentration on the red mud modification was investigated. The findings showed that the adsorbent which was prepared at 800⁰C, with HCl 2M was the most effective for removing picric acid (TNP) from aqueous solution. The modified adsorbent was characterized by scanning electrical microscope (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), Brunauer–Emmett–Teller (BET). The results showed that the adsorption process of TNP best occurred at pH 3. The adsorption data of TNP onto the modified red mud was well matched with Langmuir and Freundlich isotherm models.

Keywords: Red mud, modified red mud, TNP adsorption.