

Nghiên cứu khả năng hấp phụ Florua của vật liệu than hoạt tính tẩm sắt

Phuong Thảo^{1,*}, Hoàng Tuấn Nam¹, Trương Văn Phương¹, Công Tiến Dũng²

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

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

Nhận ngày 15 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 20 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Nhằm mở rộng phạm vi ứng dụng của than hoạt tính, một chất hấp phụ điển hình đã được sử dụng lâu đời, chúng tôi tiến hành nghiên cứu biến tính than hoạt tính bằng cách tẩm sắt nhằm hướng tới mục tiêu nâng cao khả năng xử lý ion florua. Điều kiện tổng hợp tối ưu với lượng sắt mang lên than hoạt tính là 13,84 % được xác định. Khả năng hấp phụ florua cực đại của vật liệu than hoạt tính tẩm sắt đạt 1,39 mg/g gấp 6 lần so với vật liệu than hoạt tính ban đầu. Quá trình hấp phụ florua đạt cân bằng sau 2 giờ. Vật liệu có độ bền cơ học tốt.

Từ khóa: Xử lý florua, than hoạt tính, hấp phụ, biến tính.

1. Đặt vấn đề

Flo là nguyên tố có tính hai mặt. Thiếu flo sẽ gây ra các tác động xấu đến cấu trúc của xương và răng nhưng nếu thường xuyên phải nhận lượng flo trên 6 mg/ngày từ các nguồn nước hay thực phẩm sẽ gây tổn hại đến sức khỏe như các bệnh cứng khớp, hỏng răng, giòn xương, thậm chí là ung thư xương và các tổn thương nghiêm trọng khác [1]. Theo tiêu chuẩn Việt Nam hàm lượng cho phép của florua trong nước uống khoảng từ 0,5-1,5 mg/L. Trên thực tế có nhiều khu vực có các nguồn nước tự nhiên nhiễm florua khá cao như ở Khánh Hòa - Việt Nam có huyện mà hầu hết các nguồn nước chứa hàm lượng florua 3-4 mg/L, thậm chí có những giếng lên tới 9 mg/L [2].

Việc xử lý florua cũng đã được đặt ra và thực hiện từ lâu nhưng chưa triệt để. Phương

pháp thông dụng là kết tủa bằng canxi, magiê hay nhôm hydroxit. Phương pháp này tuy cho hiệu quả cao song phức tạp, không tiện dụng và sinh ra một lượng bùn thải lớn chứa florua. Hiện nay, phương pháp được ưu tiên hơn là phương pháp hấp phụ do tính tiện lợi, đơn giản và không có bùn thải [3]. Đã có nhiều công trình nghiên cứu sử dụng các vật liệu hấp phụ florua khác nhau như nhôm hoạt tính [4], vật liệu cacbon [5], than xương [6], các oxit kim loại [7] hay các quặng khoáng tự nhiên [8, 9]. Than hoạt tính từ lâu đã được sử dụng để làm sạch nước. Tuy nhiên, ứng dụng của nó trong xử lý nước mới chỉ dừng lại ở việc loại bỏ các hợp chất hữu cơ và một số các thành phần không phân cực có hàm lượng nhỏ trong nước. Hướng tới sử dụng loại vật liệu hấp phụ cổ điển, sẵn có này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu biến tính than hoạt tính bằng cách ngâm tẩm thêm sắt và thử nghiệm ứng dụng khả năng hấp phụ loại bỏ ion vô cơ là florua.

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-904321981
Email: phuonghao@hus.edu.vn

2. Thục nghiệm

2.1. Nghiên cứu quy trình tẩm sắt lên than hoạt tính

Than hoạt tính (AC) làm từ gáo dừa của công ty Cổ phần Trà Bắc được nghiền lấy cỡ hạt từ 0,5 đến 1 mm. Than sau khi rửa sạch nhiều lần được tiến hành oxi hóa bằng dung dịch axit HNO₃, sau đó cố định sắt với hàm lượng thay đổi. Các yếu tố ảnh hưởng đến hàm lượng sắt mang trên than như nồng độ axit HNO₃ dùng để oxi hóa bề mặt, nồng độ sắt (III) clorua ngâm tẩm, số lần ngâm tẩm được nghiên cứu.

2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ florua của than hoạt tính tẩm sắt

Để đánh giá khả năng hấp phụ florua của than hoạt tính ngâm tẩm sắt, chúng tôi lần lượt tiến hành xác định thời gian cân bằng hấp phụ và tải trọng hấp phụ cực đại. Quá trình hấp phụ được thực hiện theo mẻ, trong bình nhựa có thể tích 100 ml với tỉ lệ dung dịch florua/chất hấp phụ là 50 ml/1 gram tại pH trung tính và ở nhiệt độ phòng. Tải trọng hấp phụ của vật liệu được tính theo công thức:

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

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

Để xác định thời gian cân bằng hấp phụ, quá trình hấp phụ được thực hiện trong các khoảng thời gian khác nhau từ 15 phút đến 5 tiếng. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt được xây dựng bằng cách thay đổi nồng độ florua trong dung dịch từ 5 đến 100 mg/l.

2.3. Phương pháp phân tích

a. Phương pháp phân tích florua

Trong nghiên cứu, nồng độ florua được xác định theo phương pháp 4500 F D.: SPADNS theo “Quy chuẩn kiểm định nước và nước thải” của Hiệp hội bảo vệ sức khỏe Hoa Kỳ

APHA [10]. Mỗi phép đo được thực hiện hai lần và lấy kết quả trung bình.

b. Phương pháp phân tích sắt

Hàm lượng sắt sau khi ngâm tẩm trên than hoạt tính được tách chiết bằng cách ngâm trong dung dịch HCl 6M trong 6 giờ, đun ở nhiệt độ 70 - 80°C sau 4 giờ và phân tích theo phương pháp 3500-Fe B. phenanthroline theo “Quy chuẩn kiểm định nước và nước thải” của Hiệp hội bảo vệ sức khỏe Hoa Kỳ APHA [11]. Mỗi phép đo được thực hiện hai lần và lấy kết quả trung bình.

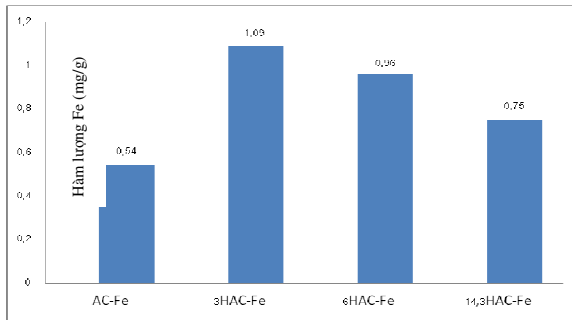
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Xác định điều kiện ngâm tẩm sắt lên than hoạt tính

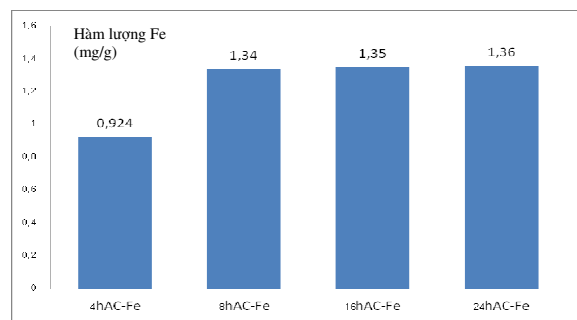
Trước khi tiến hành ngâm tẩm sắt, than hoạt tính được oxi hóa bề mặt bằng dung dịch axit HNO₃ với các nồng độ khác nhau. Kết quả cho thấy than hoạt tính sau khi oxi hóa có khả năng mang sắt tốt hơn, nồng độ HNO₃ thích hợp nhất cho quá trình tẩm sắt là 3M. Thời gian oxi hóa tối ưu xác định được là 8 giờ.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Fe³⁺ đến hàm lượng mang sắt lên AC cho thấy nồng độ từ 0,5 M với tỉ lệ rắn/lỏng là 1 g/50 ml không ảnh hưởng nhiều đến lượng sắt có trên vật liệu. Cụ thể % Fe³⁺ trên vật liệu lần lượt là 3,06 %; 3,12 %; 3,05 %; 2,93 %; 3,09% và 2,94 % khi nồng độ dung dịch Fe³⁺ được sử dụng lần lượt là 0,5M; 1M; 1,5M; 2,0M; 2,5M và 3M. Nồng độ Fe³⁺ là đủ lớn để đạt được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với Fe³⁺. Do vậy, nồng độ dung dịch Fe³⁺ là 0,5M được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

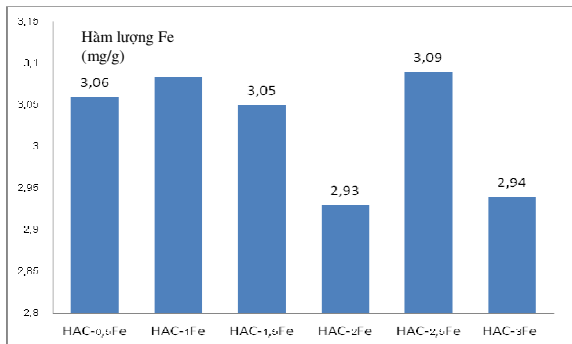
Ảnh hưởng của số lần ngâm tẩm cũng được tiến hành nghiên cứu. Quy trình ngâm tẩm AC trong dung dịch FeCl₃ nồng độ 0,5M trong 24 giờ sau đó kết tủa lượng Fe³⁺ mang lên AC bằng dung dịch NaOH 1M được tiến hành lặp lại 1 lần, 3 lần, 5 lần và 10 lần. Kết quả cho thấy lượng Fe³⁺ bám trên vật liệu có sự thay đổi đáng kể khi số lần tẩm tăng lên đến 5 lần. Tuy nhiên khi vật liệu được ngâm tẩm 10 lần lại có lượng sắt ít hơn có thể do Fe³⁺ trên bề mặt vật liệu không bền và bị bong tróc ra trong quá trình thí nghiệm.



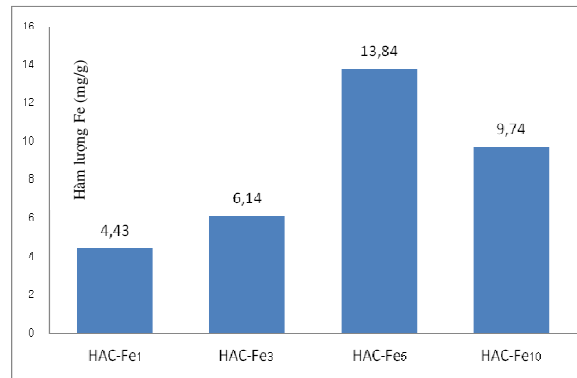
Hình 1. Biểu đồ so sánh hàm lượng sắt mang lên AC được oxi hóa với các nồng độ HNO₃ khác nhau.



Hình 2. Biểu đồ so sánh hàm lượng sắt trên vật liệu AC oxi hóa trong các khoảng thời gian khác nhau.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ Fe³⁺ đến hàm lượng sắt mang lên AC.



Hình 4. Ảnh hưởng của số lần ngâm tẩm đến hàm lượng sắt mang lên AC.

Khảo sát sơ bộ khả năng hấp phụ florua của các vật liệu cho thấy khả năng hấp phụ florua tỉ lệ thuận với hàm lượng sắt giữ được trên than hoạt tính. Do đó, quy trình tổng hợp vật liệu than hoạt tính tẩm sắt tối ưu được tóm tắt lại như sau:

Bước 1: Ngâm vật liệu than hoạt tính nguyên khai trong dung dịch HNO₃ 3 M trong 8h. Vật liệu được rửa đến pH trung tính và được sấy khô ở 70⁰C.

Bước 2: Ngâm vật liệu sau khi oxi hóa với dung dịch Fe³⁺ 0,5M, lắc trong 24h, lọc phần dung dịch và sấy ở nhiệt độ 105⁰C trong 10h. Lặp đi lặp lại 5 lần.

Bước 3: Vật liệu được kết tủa lại bằng dung dịch NaOH 1M trong 24h.

Bước 4: Vật liệu được đem đi sấy ở nhiệt độ 105⁰C trong 10h. Sau đó vật liệu lại được rửa lại đến pH không đổi và được sấy khô.

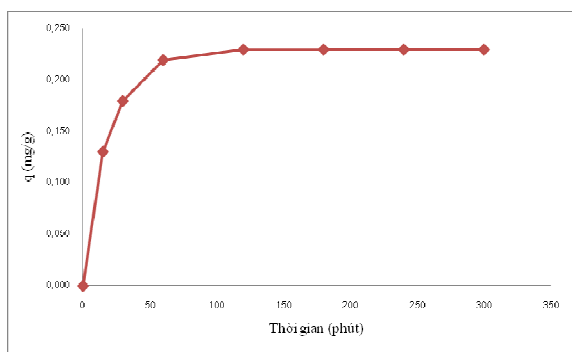
Hàm lượng sắt tẩm được trên than hoạt tính theo quy trình này đạt 13,84%, không có hiện tượng thôi sắt ra dung dịch nước trong quá trình hấp phụ.

3.2. Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ florua của than hoạt tính tẩm sắt

Thời gian cân bằng hấp phụ là thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ để quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Tiến hành hấp phụ 50 ml dung dịch florua với nồng độ 10 mg/l trên 1 gram vật liệu trong các khoảng thời gian khác nhau từ 15 phút đến 5 giờ, chúng tôi thu được kết quả như biểu diễn trên hình 5. Kết quả cho thấy khi tăng thời gian tiếp xúc, khả năng hấp phụ tăng dần và đạt cân bằng sau 2 giờ.

Như vậy, thời gian đạt cân bằng của quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tằm sắt là 2 giờ.

Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu được xác định bằng cách xây dựng mô hình hấp phụ



Hình 5. Đồ thị xác định thời gian cân bằng hấp phụ của than hoạt tính tằm sắt.

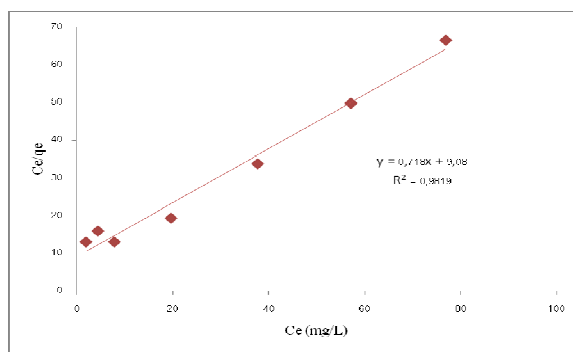
So với than hoạt tính Trà Bắc nguyên khai có tải trọng hấp phụ cực đại xác định được là 0,25 mg/g, quá trình tằm sắt đã nâng cao tải trọng hấp phụ lên gần 6 lần. Như vậy, việc đưa Fe^{3+} có ái lực cao với F là phương pháp hiệu quả để tăng khả năng hấp phụ florua và mở rộng phạm vi sử dụng vật liệu hấp phụ cô điển này khi xử lý những nguồn nước có hàm lượng florua cao.

4. Kết luận

Quá trình tằm sắt lên than hoạt tính đã giúp nâng cao khả năng hấp phụ florua lên đến 6 lần, mở rộng khả năng ứng dụng của chất hấp phụ thường chỉ được dùng xử lý nguồn nước ô nhiễm hợp chất hữu cơ. Điều kiện tối ưu ngâm tằm sắt lên than được xác định. Than hoạt tính ban đầu được oxi hóa bằng axit HNO_3 nồng độ 3M trong 8 giờ, sau đó được ngâm tằm với dung dịch $FeCl_3$ 0,5M trong 24 giờ và kết tủa lại bằng dung dịch NaOH 1M. Hàm lượng sắt tối đa mang được lên than đạt 13,84%, vật liệu thu được có độ bền vật liệu tốt.

đẳng nhiệt Langmuir. Từ phương trình dạng tuyến tính của mô hình Langmuir, ta tính được tải trọng hấp phụ cực đại đối với florua của vật liệu tằm sắt là:

$$q_{max} = 1/0,718 = 1,39 \text{ (mg/g)}$$



Hình 6. Đồ thị xác định tải trọng hấp phụ cực đại của than hoạt tính tằm sắt theo mô hình Langmuir.

Tài liệu tham khảo

- [1] WHO (1984), Fluorine and Fluorides, Environmental health Criteria, World Health Organization, Geneva.
- [2] Đỗ Kim Hoan, Vũ Ngọc Trân, Nguyễn Duy Bảo, Võ Hồng Tuấn (2002), Báo cáo Điều tra các vùng trọng điểm có nguồn nước dưới đất nhiễm fluor của tỉnh Khánh Hòa. Lưu trữ Sở KHCN Khánh Hòa, Nha Trang.
- [3] E. Kumar, A. Bhatnagar, et al. (2009), Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide, Water Res. 43 490.
- [4] S. Ghorai, K. K. Pant (2005), Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption fluoride on activated alumina, Separation Purification Technology 42, 265.
- [5] I. Abe, S. Iwasaki, T. Tokimoto, et al. (2004), Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials, J. Colloid Interface Sci. 275, 35.
- [6] N. A. Medellin-Castillo, et al. (2007), Adsorption of fluoride from water solution on bone char, Ind. Eng. Chem. Res. 46, 9205.
- [7] K. Biswas, S. K. Saha, U. C. Ghosh (2007), Adsorption of fluoride from aqueous solution by a synthetic iron (III)-aluminum(III) mixed oxide, Ind. Eng. Chem. Res. 46, 1758.
- [8] S. Meenakshi, C. Sairam Sundaram, R. Sukumar (2008), Enhanced fluoride sorption by

- mechanochemically activated kaolinites, *J. Hazard Material* 153, 164.
- [9] S. Kamble, P. Dixit, S.S. Rayalu, N.K. Labhsetwar (2009), Magnesium incorporated bentonite clay for defluoridation of drinking water, *Desalination* 249, 683.
- [10] APHA (1998), Method 4500 F D.: SPADNS Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington.
- [11] APHA (1998), Method 3500 Fe B.: Phenanthroline. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington.

Fluoride Removal by Iron Loaded Activated Carbon

Phuong Thao¹, Hoang Tuan Nam¹, Truong Van Phuong¹, Cong Tien Dung²

¹*Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam*

²*Department of Chemistry, Hanoi University of Mining and Geology*

Abstract: Excessive fluoride concentration in groundwater and wastewater causes many influences on human health and ecological system. Removal of fluoride from water therefore is necessary. Activated carbon is the most popular adsorbent for treatment of organic compounds and nonpolar pollutants. In order to widen the application of activated carbon, synthesis of iron loaded activated carbon was investigated with the aim of increasing fluoride adsorption capacity. The optimum synthesis condition with 13.84% of iron content impregnated on activated carbon was estimated. The maximum fluoride adsorption capacity of the iron loaded activated carbon was 1.39 mg/g, which was six times higher than the origin material.

Keywords: Fluoride removal, activated carbon, modified, adsorption.