

Nghiên cứu khả năng xử lý thuốc nhuộm của bùn đỏ trung hòa bằng thạch cao phế thải

Vũ Xuân Minh¹, Lê Thị Mai Hương², Trần Thị Hồng³,
Nguyễn Vũ Giang¹, Nguyễn Tuấn Dung^{1,*}

¹*Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam*

²*Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam*

³*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 05 tháng 3 năm 2014

Chỉnh sửa ngày 19 tháng 3 năm 2014; Chấp nhận đăng ngày 26 tháng 3 năm 2014

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, bùn đỏ nhà máy Alumin Tân Rai được trung hòa bằng thạch cao phế thải (gypsum) của Nhà máy phân bón DAP Đình Vũ và khảo sát khả năng hấp phụ một số thuốc nhuộm thông dụng: đỏ Red 3BF, vàng Yellow 3GF và xanh Blue MERF. Quá trình hấp phụ tĩnh được tiến hành trong dung dịch nước và khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như độ pH, thời gian tiếp xúc, nồng độ thuốc nhuộm ban đầu, tới hiệu suất xử lý màu. Kết quả chỉ ra rằng đối với cả 3 chất màu nghiên cứu, pH thích hợp nhất là 4, quá trình hấp phụ đạt cân bằng sau 120 phút. Các nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy quá trình hấp phụ 3 loại thuốc nhuộm đều tuân theo mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại đạt rất cao, đối với Red 3BF, Yellow 3GF, Blue MERF, q_{\max} tương ứng là 57,8; 96,6 và 98,23 mg/g. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại FT-IR chứng tỏ sự có mặt của các chất màu trên bề mặt bùn đỏ-gypsum.

Từ khóa: bùn đỏ, thạch cao phế thải, xử lý thuốc nhuộm, chất hấp phụ giá rẻ, bã thải bauxit.

1. Mở đầu

Bùn đỏ (BĐ) là bã thải trong quy trình hòa tách quặng bauxit theo công nghệ Bayer để sản xuất nhôm, có tính kiềm cao và lượng thải lớn, tiềm ẩn nguy cơ gây ô nhiễm môi trường. Người ta có thể trung hòa để làm giảm độ kiềm của bùn đỏ bằng nhiều cách khác nhau, trong đó việc sử dụng thạch cao phế thải (gypsum) rất được quan tâm do khả năng tận dụng phế thải

rắn của các nhà máy sản xuất phân bón DAP. Trung hòa bùn đỏ bằng cách trộn với gypsum chủ yếu được ứng dụng vào việc hoàn thổ, để trung hòa lượng kiềm trong 1 kg bùn đỏ cần khoảng 4 kg gypsum [1]. Ngoài việc quản lý lưu giữ và hoàn thổ, các hướng nghiên cứu tái sử dụng bùn đỏ thành các vật liệu hữu ích gần đây cũng được đẩy mạnh, đặc biệt là hướng chuyển hóa thành chất hấp phụ giá rẻ ứng dụng xử lý nước ô nhiễm [2]. Một số công bố trên thế giới đã chỉ ra rằng bùn đỏ có thể tách loại khá hiệu quả nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau như đỏ côngo, đỏ axit, xanh metylen, xanh hoạt

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-936162586
E-mail: ndung@itt.vast.vn

tính, xanh trực tiếp... [3-6]. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu khả năng hấp phụ một số phẩm nhuộm dạng hòa tan thường dùng trong ngành dệt may như: Red 3BF, Blue MERF, Yellow 3GF của bùn đỏ nhà máy Alumin Tân Rai được trung hòa bằng thạch cao phế thải của Nhà máy phân bón DAP Đình Vũ.

2. Thực nghiệm

Trong nghiên cứu này, bùn đỏ lấy từ nhà máy Alumin Tân Rai (pH khoảng 11,5), được trung hòa bằng thạch cao phế thải (gypsum), phụ phẩm của nhà máy Phân lân Đình Vũ, tỷ lệ khối lượng bùn đỏ:gypsum là 8:2, tỷ lệ rắn:lỏng là 1:10, sau khi khuấy và để ổn định pH dung dịch đạt 8,5. Vật liệu thu được (ký hiệu là BĐG) được lọc rửa, sấy khô ở 100°C trong 2 giờ.

Các chất màu-đối tượng cần xử lý là thuốc nhuộm thương phẩm Red 3BF, Blue MERF, Yellow 3GF, xuất xứ từ Trung Quốc, được sử dụng rất phổ biến ở các cơ sở dệt may. Bước sóng hấp thụ cực đại (λ_{max}) khảo sát bằng phổ UV-Vis trên thiết bị CINTRA 40 - GBC (Mỹ) tương ứng là 400, 540 và 610 nm. Nồng độ chất màu được xác định bằng phương pháp trắc quang tại λ_{max} tương ứng.

Khả năng hấp phụ chất màu của bùn đỏ được đánh giá thông qua các giá trị hiệu suất

hấp phụ H (%) và dung lượng hấp phụ q (mg/g) xác định theo các công thức sau:

$$H = \frac{(C_0 - C_f) \cdot 100}{C_0} (\%);$$

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V \cdot 10^{-3}}{m} \text{ (mg/g)}.$$

Trong đó: C_0 : nồng độ chất màu ban đầu (mg/L);

C_f : nồng độ chất màu còn lại sau khi hấp phụ (mg/L);

V: thể tích dung dịch chất màu (mL);

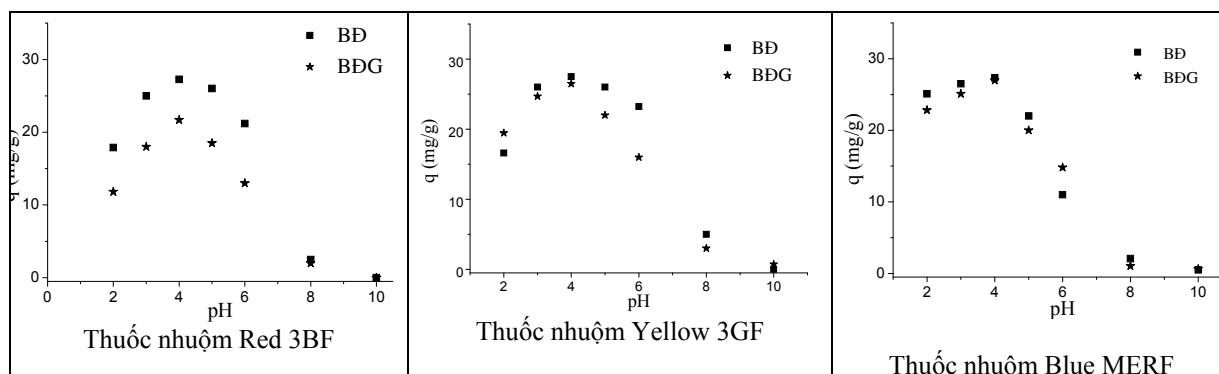
m: khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát điều kiện hấp phụ

Ảnh hưởng của pH

Quá trình hấp phụ các thuốc nhuộm Red 3BF, Yellow 3GF và Blue MERF được tiến hành trong môi trường nước có pH thay đổi từ 2 đến 10. Nồng độ chất màu ban đầu (C_0) là 30 mg/L, nồng độ chất hấp phụ bùn đỏ-gypsum (BĐG) là 1 g/L và thời gian hấp phụ 120 phút được giữ cố định trong tất cả các thí nghiệm. Bùn đỏ thô (BĐ) cũng được khảo sát cùng điều kiện để đối chứng. Kết quả xác định dung lượng hấp phụ được trình bày trên hình 1.

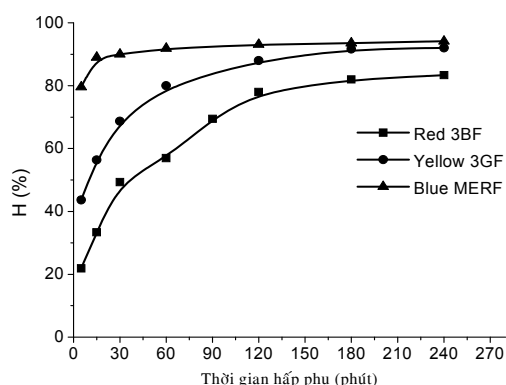


Hình 1. Ảnh hưởng của pH tới dung lượng hấp phụ chất màu của bùn đỏ.

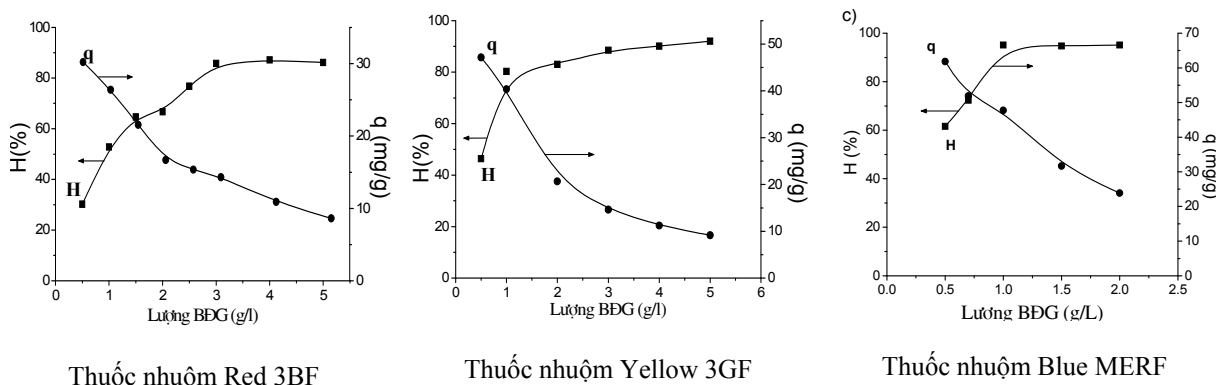
Quan sát hình 1 ta thấy, đối với cả 3 chất màu nghiên cứu, quá trình hấp phụ đều diễn ra thuận lợi trong môi trường axit, với $\text{pH} \geq 6$ hiệu suất hấp phụ giảm mạnh. Điều này có thể lý giải do đây là các chất màu anion, có khuynh hướng tạo liên kết tĩnh điện với các trung tâm tích điện dương của vật liệu hấp phụ trong môi trường pH thấp [4, 7]. Mặt khác các kết quả thu được cũng cho thấy việc trung hòa bằng gypsum hầu như không làm giảm khả năng hấp phụ chất màu của bùn đỏ.

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Hiệu suất hấp phụ các chất màu trên mẫu BĐG được khảo sát theo thời gian hấp phụ trong dung dịch có $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ ở pH 4, lượng BĐG cố định là 1 g/L. Các kết quả thu được trình bày trên hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất hấp phụ các loại chất màu.



Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng BĐG tới khả năng hấp phụ các chất màu.

Từ hình 2 ta thấy quá trình hấp phụ chất màu trên bề mặt BĐG diễn ra khá nhanh, trong cả 3 trường hợp, sau 120 phút tiếp xúc quá trình hấp phụ đã đạt cân bằng. Vật liệu BĐG hấp phụ thuốc nhuộm xanh Blue MERF nhanh nhất và hiệu suất đạt cao nhất, sau đó đến vàng Yellow 3GF và đỏ Red 3BF.

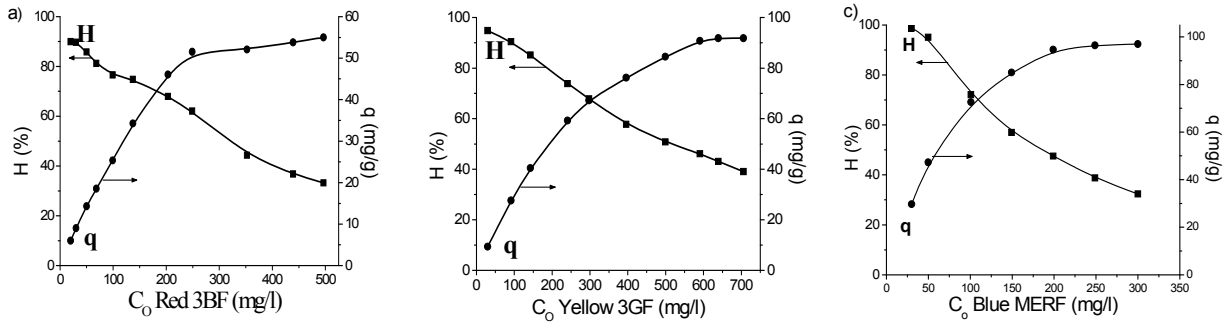
Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng BĐG tới khả năng tách loại chất màu được thực hiện trong dung dịch có $\text{pH} = 4$, nồng độ thuốc nhuộm ban đầu $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, thời gian hấp phụ 120 phút, lượng BĐG thay đổi từ 0,5 đến 5 g/L. Hình 3 biểu diễn sự thay đổi của các giá trị H và q theo hàm lượng BĐG. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ tăng theo chiều tăng của hàm lượng bùn đỏ, trường hợp thuốc nhuộm đỏ Red 3BF và Yellow 3GF, H đạt bão hòa khi nồng độ BĐG là 3 g/L, đối với Blue MERF là 1 g/L.

Ảnh hưởng của nồng độ chất màu ban đầu

Mối quan hệ giữa nồng độ dung dịch các chất màu ban đầu (C_0) với hiệu suất và dung lượng hấp phụ được trình bày trong hình 4. Thử nghiệm được thực hiện trong điều kiện

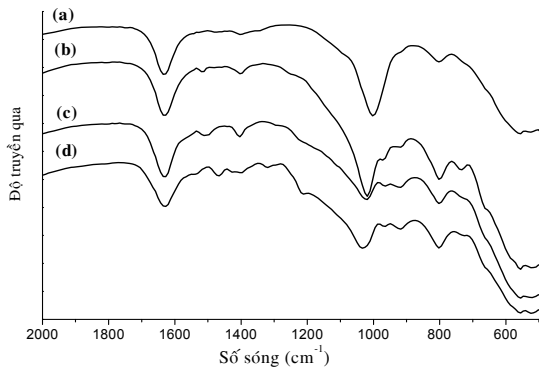
pH = 4, lượng BĐG là 3 g/L đối với thuốc nhuộm Red 3BF và Yellow 3GF, 1 g/L đối với Blue MERF. Khi nồng độ chất màu ban đầu tăng, hiệu suất hấp phụ giảm dần, dung lượng hấp phụ tăng dần tới giá trị bão hòa.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ chất màu ban đầu tới khả năng hấp phụ.

3.2. Phân tích phổ hồng ngoại

Vật liệu hấp phụ BĐG trước và sau khi hấp phụ các chất màu Red 3BF, Yellow 3GF và Blue MERF được phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và trình bày trên hình 5.



Hình 5. Phổ FT-IR của BĐG trước (đường a) và sau khi hấp phụ chất màu Blue MERF (đường b), Yellow 3GF (đường c) và Red 3BF (đường d).

Quan sát hình 5 ta thấy, phổ FT-IR của BĐG sau khi hấp phụ chất màu đều chứa những đỉnh pic đặc trưng của cả bùn đỏ và chất màu tương ứng. Phổ hồng ngoại của BĐG hấp phụ Red 3BF (đường d) có các đỉnh pic hấp thụ tại

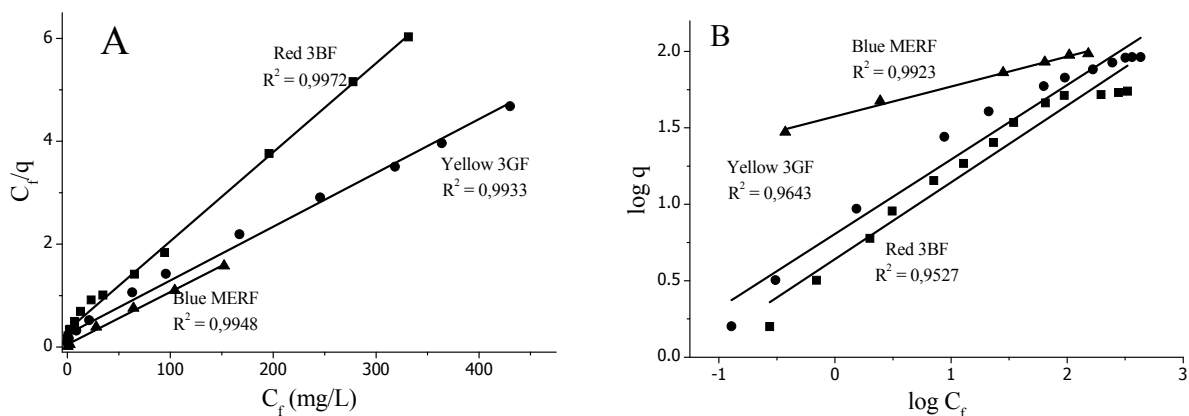
1630 và 1030 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết OH⁻ của gipsit và Si-O trong bùn đỏ [8]; đỉnh pic hấp thụ tại 1534, 1467, 1399 và 1214 cm⁻¹ lần lượt đặc trưng cho các liên kết N=N (triazin), N-H, SO₃⁻ và -OH trong Red 3BF [9, 10]. Trường hợp BĐG hấp phụ Yellow 3GF (đường c), ngoài các pic đặc trưng của bùn đỏ cũng thể hiện những pic đặc trưng của Yellow 3GF tại 1508 và 1404 cm⁻¹ của các liên kết N=N, C-O [9,10]. Tương tự như vậy, đường (b) cũng thể hiện các pic đặc trưng của Blue MERF tại 1516, 1402, 734 (cm⁻¹) của các liên kết N=N trong triazin, C-O và C-Cl [9, 10]. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại đã chứng minh rằng chất màu đã bị hấp phụ trên bề mặt của bùn đỏ-gypsum.

3.3. Động nhiệt hấp phụ

Các số liệu thực nghiệm của quá trình hấp phụ được phân tích và trình bày theo dạng tuyến tính của hai phương trình Langmuir và Freundlich (hình 6), từ đó xác định các tham số của phương trình và trình bày trong bảng 1. Từ hệ số tương quan của phương trình hồi quy (R²) ta thấy quá trình hấp phụ cả 3 chất màu trên bề

mặt bùn đỏ đều tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, đây là quá trình hấp phụ đơn lớp, không có tương tác giữa các phân tử hấp phụ.

Dung lượng hấp phụ cực đại đạt rất cao, đối với Blue MERF là 98,23 mg/g, Yellow 3GF là 96,6 mg/g và Red 3BF là 57,8 mg/g.



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ: A - Langmuir và B - Freundlich.

Bảng 1. Các tham số phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich

| Thuốc nhuộm | Langmuir | | | Freundlich | | |
|-------------|------------------|--------------|--------|------------|------|--------|
| | q_{max} (mg/g) | K_L (l/mg) | R^2 | K_F | N | R^2 |
| Red 3BF | 57,80 | 0,05 | 0,9972 | 4,38 | 1,99 | 0,9527 |
| Yellow 3GF | 96,60 | 0,06 | 0,9933 | 6,40 | 2,05 | 0,9643 |
| Blue MERF | 98,23 | 1,98 | 0,9948 | 37,52 | 5,11 | 0,9923 |

4. Kết luận

Chúng tôi đã khảo sát khả năng hấp phụ chất màu của bùn đỏ (nhà máy Alumin Tân Rai) trung hòa bằng thạch cao phế thải-gypsum (nhà máy Phân bón DAP Đình Vũ) đối với một số thuốc nhuộm thông dụng như: đỏ Red 3BF, vàng Yellow 3GF và xanh Blue MERF. Kết quả khảo sát cho thấy quá trình hấp phụ diễn ra tốt nhất trong môi trường pH 4 với cả 3 chất màu, sau 120 phút đã đạt cân bằng. Các nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ chứng tỏ trong cả 3 trường hợp, quá trình hấp phụ lên bề mặt bùn đỏ-

gypsum đều tuân theo mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại đạt rất cao, đối với Red 3BF, Yellow 3GF, Blue MERF, q_{max} tương ứng là 57,8; 96,6 và 98,23 mg/g.

Tài liệu tham khảo

- [1] A.Xenidis, A.Harokopou, E.Mylona, G.Brofas, Modifying alumina red mud to support a revegetation cover, Journal of Metallurgy, 57 (2) (2005), 42–46.
- [2] Shaobin Wang, HM.Ang, MO.Tadé, Novel application of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst of environmentally benign processes. Chemosphere, 72(2008) 1621-1635.
- [3] Gupta, V.K., Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal– a review Journal of Environmental Management, 90(8) (2009), 2313–2342.
- [4] Namasivayam, C., Arasi, D.J.S.E., Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud, Chemosphere, 34(2) (1997), 401–417.
- [5] Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A., Zhu, Z.H., Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, Water Research, 39(1) (2005), 129–138.
- [6] Wang, Q., Luan, Z., Wei, N., Li, J., Liu, C., The color removal of dye wastewater by magnesium

- chloride/red mud (MRM) from aqueous solution
Journal of Hazardous Materials, 170(2–3) (2009), 690–698.
- [7] Đặng Trần Phòng, *Sổ tay sử dụng thuốc nhuộm. Tập 1: Thuốc nhuộm châu Á*, 2008, Nhà xuất bản Bách khoa – Hà Nội.
- [8] Paola Castaldi, Margherita Silveti, Stefano Enzo, Pietro Melis., Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste), *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010), 172–178.
- [9] David M. Lewis, Jian Chen Wang, The Use of Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy to Study the State of Heterobifunctional Reactive Dyes, *Dyes and Pigments*, 39(2) (1998), 111-123.
- [10] Phạm Văn Nhiêu, *Một số ứng dụng phương pháp phổ ứng dụng trong hóa học*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội - 2011.

Adsorption of Anionic Dyes onto Gypsum-Neutralised Red Mud

Vũ Xuân Minh¹, Lê Thị Mai Hương², Trần Thị Hồng³,
Nguyễn Vũ Giang¹, Nguyễn Tuấn Dung¹

¹*Institute for Tropical Technology, Vietnamese Academy of Science and Technology,
18 Hoàng Quốc Việt, Hanoi, Vietnam*

²*Institute of Chemistry of Natural Compounds, Vietnamese Academy of Science and Technology,
18 Hoàng Quốc Việt, Hanoi, Vietnam*

³*VNU University of Science, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hanoi, Vietnam*

Abstract: In the study, red mud of Tân Rai Alumina Plant was neutralised by gypsum of DAP Đình Vũ Plant and investigated for some anionic dyes adsorption from aqueous solution. The effects of pH, contact time, and initial dye concentration on the adsorption were studied. Adsorption of Red 3BF, Yellow 3GF and Blue MERF has been found to be best achieved in acidic conditions, pH = 4 was the most suitable value. It was found that the sufficient time to attain equilibrium was 120 min. The adsorption isotherms were analyzed using the Langmuir and the Freundlich models, the Langmuir isotherm showed better fitting the experimental data for all three investigated dyes. The maximum adsorption capacities of Red 3BF, Yellow 3GF and Blue MERF (q_{\max}) were founded to be 57.8, 96.6 and 98.23 mg/g, respectively. The FT-IR analysis indicated clearly the presence of adsorbed dyes on the gypsum-neutralised red mud surface.

Keywords: Red mud, gypsum, dyes adsorption, low-cost adsorbent.