

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ ION PHOSPHAT TRONG NƯỚC BẰNG BÙN ĐỎ BIẾN TÍNH

Đến Tòa soạn 21 - 5 - 2015

Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Thị Vân
Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học Và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

REMOVAL OF PHOSPHATE FROM AQUEOUS SOLUTION BY USING ACTIVATED RED MUD

Red mud is a highly alkaline waste residue of alumina industry using the Bayer process of alumina production in bauxite exploitation and alumina industry. In this study, Alumin Lam Dong, Tay Nguyen red mud was obtained then characterized and investigated to develop effective adsorbent to remove phosphate (PO_4^{3-}) from aqueous solution. It was found to have high metal oxides content, mainly Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 and TiO_2 which are active components for the adsorption of heavy metal cations and anions. The characterization of red mud performed by XRD and SEM shows a significant powder structure with very high increase of surface area of almost 1.5 times after the activation by heat and acid treatment. The factors influencing the adsorption including acid concentration, equilibrium pH and contact time were also investigated. The results show that the adsorption properties of activated red mud depend on pH values and acid concentration, the amount of red mud used and contact time. The red mud with heat treatment at 800°C and HCl 1M after 4 hours shows the highest adsorption capacity. The percentage of phosphate removal was found to increase gradually with the increase of pH and reach the maximum when pH at 3, then decrease significantly. After the contact time of 1.5 hours, the maximum adsorption capacity of PO_4^{3-} ions is 270.27 mg/g corresponding to $q_{\max}$ (P) of 88.2 mg/g while the phosphate removal percentage reaches about 95%. The Langmuir isotherm model fits well the phosphate adsorption showing one layer adsorption property.

Keywords: red mud, activated red mud, bauxite residue, phosphate adsorption, phosphate removal, Langmuir isotherm

1. MỞ ĐẦU

Phospho là một trong những thành phần dinh dưỡng có thể gây ra những ô nhiễm

nghiêm trọng khi hàm lượng trong nước quá cao dẫn tới hiện tượng phú dưỡng. Khi hàm lượng phosphat trong hệ thống nước tăng lên kích thích quá trình phát triển của các loại tảo quang hợp và vi khuẩn lam có hại. Nước thải sinh hoạt thông thường có nồng độ phosphat trong khoảng 10 tới 15 mg/L.¹ Các hoạt động nông nghiệp, công nghiệp và dân sinh và các sinh hoạt khác của con người chính là nguồn thải chính của phosphat vào môi trường nước. Để đáp ứng yêu cầu giảm sự phát thải phosphat vào môi trường, nhiều công nghệ tách loại phosphat từ nước thải đã và đang được nghiên cứu áp dụng. Các phương pháp xử lý truyền thống chủ yếu tập trung vào giải pháp tách loại sinh học, kết tủa, hấp phụ hoặc trao đổi ion.^{1,2} Trong số các kỹ thuật chính bao gồm: các phương pháp vật lý, hoá học và sinh học, các phương pháp hoá học được sử dụng rộng rãi hơn. Các kỹ thuật mới hiện đại hơn cũng được phát triển trong những năm gần đây bao gồm phương pháp điện thẩm tách và phương pháp thẩm thấu ngược.³ Tuy nhiên, hầu hết các công nghệ này đều không thuận lợi và không hiệu quả do hoạt động kém ổn định hoặc có chi phí 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 loại phosphat nhờ 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^{4,5}, bùn phèn.^{2,3,6,7} 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 phosphat từ nước thải.

Bùn đỏ là chất thải của ngành công nghiệp khai thác và chế biến bauxit để sản xuất nhôm 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)⁸ và lượng bùn thải lớn. Ước tính hàng năm lượng bùn đỏ thải ra trên toàn thế giới khoảng 2,7 tỷ tấn⁹ 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 nhôm 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 nhôm. 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 Nhôm Lâm Đồng, Tây Nguyên được nghiên cứu để sử dụng làm nguyên liệu chế tạo vật liệu hấp phụ xử lý tách loại phosphat trong nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

Do yêu cầu cao về độ tinh khiết nên các hoá chất HCl, NaOH, dung dịch chuẩn gốc Phosphat 1000 ppm, thuốc thử Amstrong gồm amoni molipdat và amoni tartrat, axit H₂SO₄, axit ascorbic phải đạt chuẩn phân tích được mua từ 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, Tân Rai, 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 50g 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.

2.3.2. Hoạt hoá bằng axit

Mẫu bùn đỏ sau khi biến tính ở nhiệt độ 800°C được hoạt hóa bằng axit với các nồng độ khác nhau, tiến hành như sau: Cân 50g bùn đỏ đã được biến tính bằng nhiệt, hòa tan trong 1 lít dung dịch HCl có nồng độ: 0,05M; 0,15M; 1M; 1,5M; 2M khuấy đều trong 2 giờ. Sau đó lọc và rửa với 1 lít nước cất 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 Phosphat.

2.4. Thí nghiệm hấp phụ Phosphat (PO_4^{3-})

Trong nghiên cứu về khả năng hấp phụ Phosphat 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. Cân 1 g bùn đỏ cho vào bình nón 50 ml có nút đậy chứa các dung dịch PO_4^{3-} với nồng độ xác định. pH của dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch

HCl 0,1M hoặc dung dịch NaOH 0,1M. Thể tích cuối cùng được định mức tới 25 mL với nước cất. Dung dịch được khuấy liên tục bằng khuấy từ (400 vòng/phút) trong suốt thời gian thực hiện phản ứng và lọc. Nồng độ của Phosphat trong dịch lọc được xác định bằng phương pháp trắc quang. Nồng độ của PO_4^{3-} hấp phụ được tính là hiệu số của nồng độ PO_4^{3-} ban đầu và nồng độ PO_4^{3-} 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 ion PO_4^{3-} ban đầu (mg/L);

C_e : Nồng độ ion PO_4^{3-} khi cân bằng được thiết lập (mg/L);

V : Thể tích dung dịch PO_4^{3-} (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 .

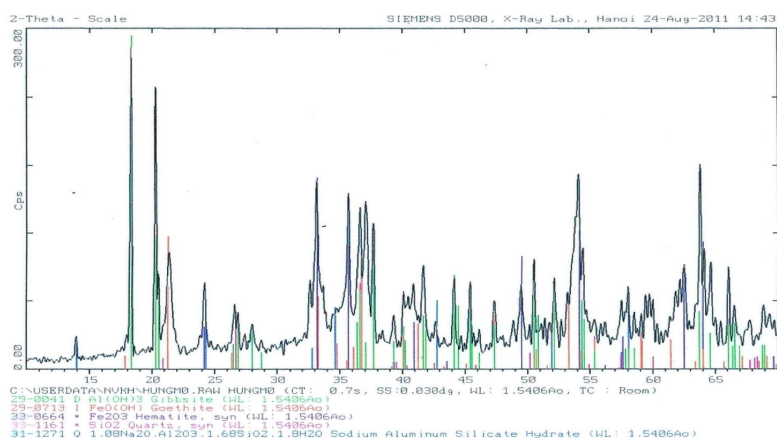
Bảng 1. Thành phần hoá học của bùn đỏ khô

TT	Thành phần hoá học	Đơn vị	Kết quả
1	Fe ₂ O ₃	%	51,00
2	Al ₂ O ₃	%	16,71
3	SiO ₂	%	5,98
4	TiO ₂	%	5,83
5	Mất khi nung	%	17,01
6	Na ₂ O	%	3,32

3.1.2. Thành phần khoáng học, cấu trúc pha của bùn đỏ và ảnh hưởng của hoạt hoá bằng nhiệt

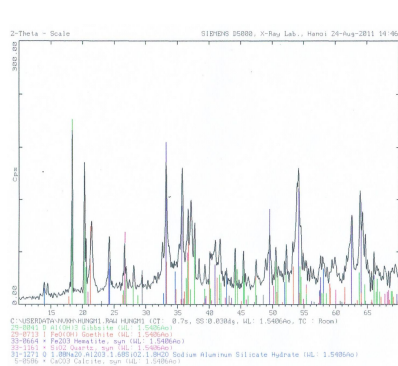
Thành phần khoáng học và cấu trúc pha được phân tích bằng máy nhiễu xạ tia X SIEMENS (Model D5000) sử dụng bức xạ Co K α với kính lọc Fe. Tốc độ quét góc là 1 độ/phút và khoảng góc quét từ 15 tới

65°C. 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, Goethite, Hematite, Quartz Sodium Aluminum Silicat hydrat, mặc dù TiO₂ chiếm 5,83% 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, Goethite và Hematite, những thành phần này tạo ra những tính chất hấp phụ của bùn đỏ. Để tăng khả năng hấp phụ, bùn đỏ cần phải được hoạt hóa bằng nhiệt sau đó hoạt hóa bằng axit.

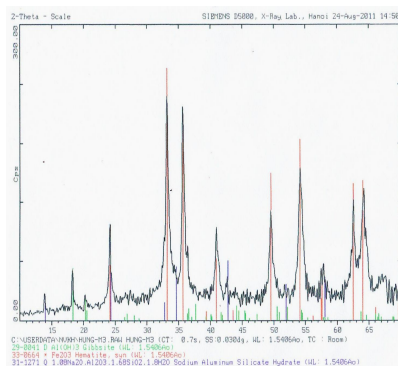


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu bùn đỏ khô

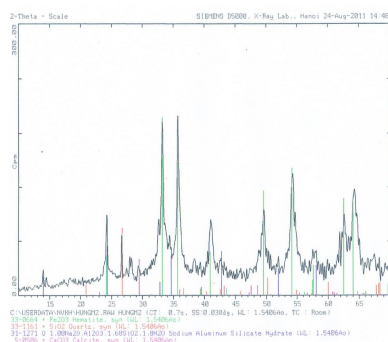
Phổ nhiễu xạ tia X và thành phần cấu trúc pha của bùn đỏ hoạt hoá bằng nhiệt được trình bày trên Hình 2 và Bảng 2.



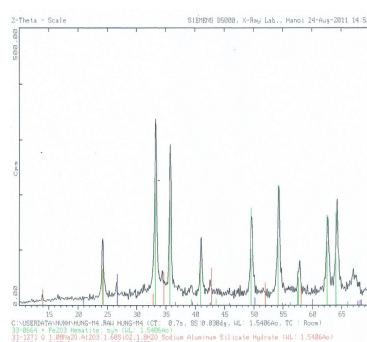
(a)



(b)



(c)



(d)

Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của bùn đổ 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 đổ khô và bùn đổ 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 đổ khô	Gibbsite	Goethite	Hematite	Quartz	Sodium Aluminum Silicat hydrat
200	Gibbsite	Goethite	Hematite	Quartz	Sodium Aluminum Silicat hydrat
400	Gibbsite	-	Hematite	-	Sodium Aluminum Silicat hydrat
600	-	-	Hematite	Quartz	Sodium Aluminum Silicat hydrat
800			Hematite	-	Sodium Aluminum Silicat hydrat

Kết quả phân tích và đánh giá mức độ hoạt hóa của bùn đổ cho thấy cấu trúc pha của bùn đổ 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.

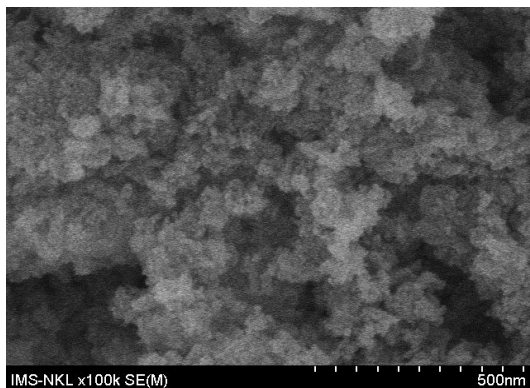
Khi biến tính ở nhiệt độ 400°C thì tín hiệu pic của pha Geothite không xuất hiện, điều đó chứng tỏ tất cả các dạng $\text{FeO}(\text{OH})$ đã chuyển về dạng Fe_2O_3 và tín hiệu pic của dạng Gibbsite giảm dần do sự chuyển pha về dạng Sodium Aluminum Silicat hydrat do lượng xút còn dư trong bùn đỏ phản ứng với nhôm và silic.

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

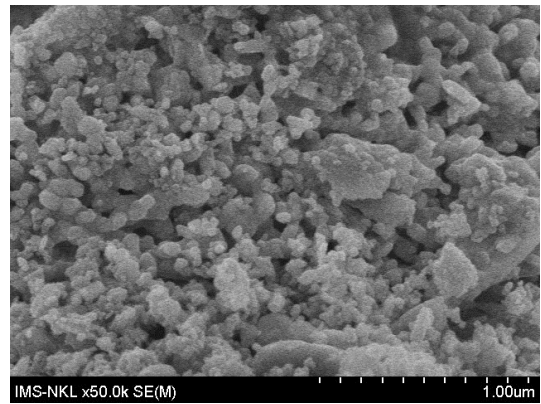
Khi biến tính ở nhiệt độ 800°C thì chỉ còn tín hiệu pic chủ yếu của pha Hematit chiếm hoàn toàn ưu thế và một phần nhỏ Sodium Aluminum Silicat hydrat. Sự hình thành Hematit mới sinh làm tăng tâm hấp phụ của bùn đỏ dẫn đến khả năng hấp phụ tăng. Chính vì vậy nhiệt độ 800°C là nhiệt độ phù hợp nhất được chọn để hoạt hóa bùn đỏ.

3.1.3. Hình thái học của bùn đỏ

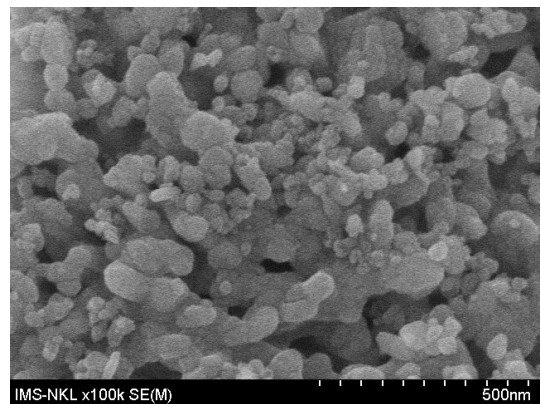
Hình thái học của bùn đỏ được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy hay SEM).



(a)



(b)



(c)

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 800°C và (c) mẫu bùn đỏ sau khi hoạt hoá bằng nhiệt ở 800°C và tiếp tục được hoạt hoá bằng axit HCl

1M sau 4 giờ

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 $<200\text{ nm}$, trong thành phần có chứa các phiến pilosilicate. 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.

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.

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	21
2	Hoạt hóa bằng nhiệt ở 800°C trong 4h, sau đó hoạt hóa bằng axit HCl 1M sau 4h	24	33

Các kết quả xác định diện tích bề mặt BET và Langmuir cho thấy hoạt hóa bùn đỏ bằng nhiệt làm giảm 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 1M trong 4 giờ, các mẫu bùn đỏ đều cho thấy diện tích bề mặt tăng lên đáng kể, gấp 1,5 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 1M trong 4h, mẫu bùn đỏ xuất hiện cấu trúc hạt trở rõ ràng và có kích thước lớn hơn (Hình 3(c)); 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 Phosphat trên bùn đỏ

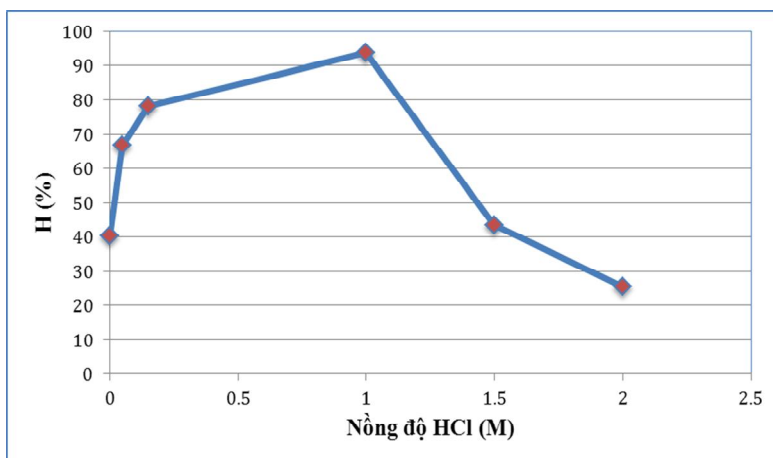
3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl và pH

Nồng độ axit HCl và 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, ảnh hưởng của nồng độ axit hoạt hóa bùn đỏ được tiến hành trên

các mẫu bùn đỏ sau khi được biến tính nhiệt tại 800°C (kí hiệu là R800) bằng cách thay đổi nồng độ axit HCl trong khoảng 0 – 2,00 M. Các kết quả về ảnh hưởng của nồng độ axit HCl hoạt hóa bùn đỏ đến hiệu suất hấp phụ PO_4^{3-} của bùn đỏ được tổng kết trên Bảng 4 và Hình 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl hoạt hóa bùn đỏ đến hiệu suất hấp phụ phosphat (PO_4^{3-})

Ký hiệu	Nồng độ axit hoạt hoá (M)	pH ban đầu	pH sau hấp phụ	% Hấp phụ
R800	0	3	7,54	40,38
M1	0,05	3	7,72	66,81
M2	0,15	3	7,76	78,19
M3	1,00	3	7,71	93,82
M4	1,50	3	8,11	43,62
M5	2,00	3	8,13	25,53



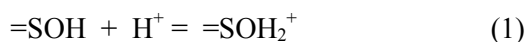
Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl (M) hoạt hóa đến hiệu suất hấp phụ phosphat

Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ phosphat của mẫu bùn đỏ tăng dần khi nồng độ của axit HCl hoạt hóa tăng từ 0 đến 1,00 M. Hiệu suất hấp phụ phosphat đạt cực đại khi nồng độ HCl là 1M, tương

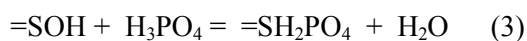
ứng với pH xấp xỉ 7,7. Tuy nhiên, khi nồng độ HCl tăng tiếp thì hiệu suất hấp phụ phosphat của mẫu bùn đỏ hoạt hóa giảm dần. Như vậy mẫu bùn đỏ được biến tính bằng nhiệt ở 800°C và hoạt hóa tiếp bằng

axit HCl 1,00 M cho hiệu quả hấp phụ phosphat tốt nhất. Xu hướng tương tự cũng quan sát thấy và được công bố trong kết quả nghiên cứu tính chất hấp phụ các anion từ dung dịch nước của bùn đỏ hoạt hoá của Pradhan và cộng sự¹⁰; của Genç và cộng sự¹¹. Quá trình hấp phụ phosphat trên bùn đỏ xảy ra theo cơ chế trao đổi ligand và phản ứng hấp phụ xảy ra theo các bước như sau:

Khi bùn đỏ được cho vào dung dịch, xảy ra các phản ứng thủy phân trên bề mặt tùy thuộc vào pH:



Nếu trong dung dịch có ion PO_4^{3-} các phản ứng sau đây xảy ra tùy thuộc vào pH dung dịch:

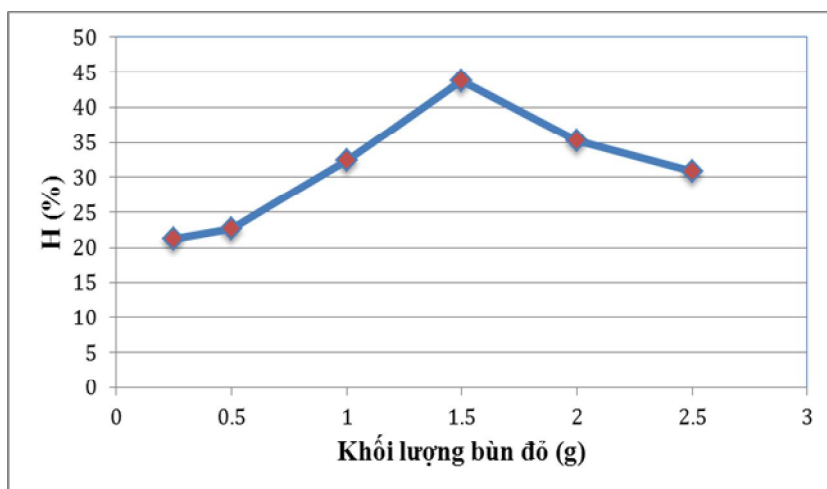


Trong đó, $=SOH$ biểu thị bề mặt của bùn đỏ, có các nhóm hydroxyl. Khi pH tăng,

nồng độ H_3PO_4 giảm và các ion phosphat dạng axit ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) là chính thành phần chiếm ưu thế trong dung dịch. Vì quá trình hấp phụ anion thường xảy ra kèm theo giải phóng ion OH^- nên quá trình hấp phụ xảy ra thuận lợi khi pH thấp. Khi pH tăng cao hơn 7, hiệu suất hấp phụ sẽ giảm dần do sự cạnh tranh của ion OH^- và ion phosphat.

3.2.2. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ (bùn đỏ hoạt hoá)

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ (bùn đỏ hoạt hoá) đến hiệu suất hấp phụ phosphat được nghiên cứu bằng cách thay đổi khối lượng bùn đỏ hoạt hoá từ 0,25 – 2,5g sử dụng trong thí nghiệm hấp phụ với nồng độ PO_4^{3-} ban đầu là 25 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 PO_4^{3-} tăng dần và đạt cực đại khi lượng bùn đỏ là 1,5 g nhưng sau đó hiệu suất hấp phụ PO_4^{3-} lại giảm.

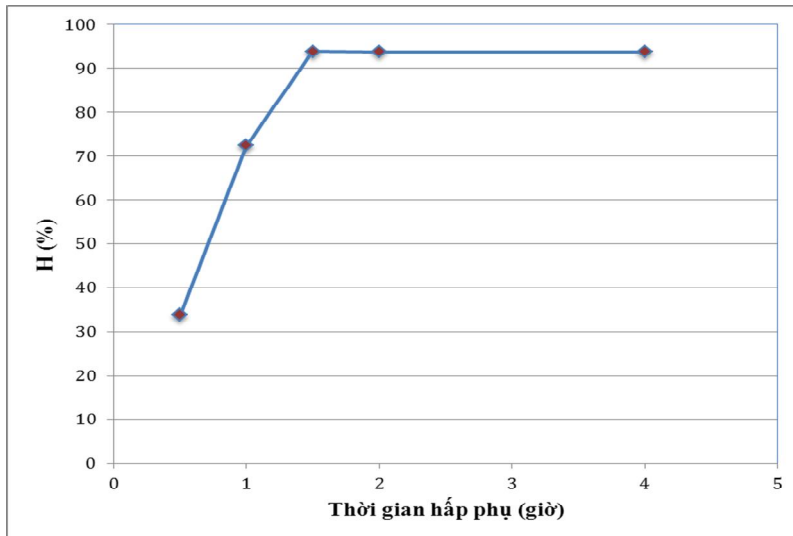


Hình 5. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ (bùn đỏ hoạt hoá) tới hiệu suất hấp phụ phosphat (PO_4^{3-})

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất hấp phụ phosphat của bùn đỏ hoạt hóa được nghiên cứu như miêu tả trong thí nghiệm về hấp phụ phosphat khi tăng dần thời gian hấp phụ cho tới khi cân bằng hấp phụ được thiết lập. Lượng bùn đỏ được cố định là 1,5 g/L và nồng độ PO_4^{3-} ban đầu là

25 g/ml với pH được điều chỉnh bằng 3. Kết quả được trình bày trong Hình 6. Hiệu suất hấp phụ phosphat của bùn đỏ tăng nhanh theo thời gian. Sau khoảng 1,5 giờ cân bằng hấp phụ phosphate của bùn đỏ được thiết lập. Hiệu suất hấp phụ phosphat sau đó gần như không thay đổi theo thời gian.



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

3.3. Đẳng nhiệt hấp phụ Phosphat

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.¹² Phương trình Langmuir được áp dụng trong cân bằng hấp phụ như sau:

$$q = q_{\max} \frac{K_L C_f}{1 + K_L C_f}$$

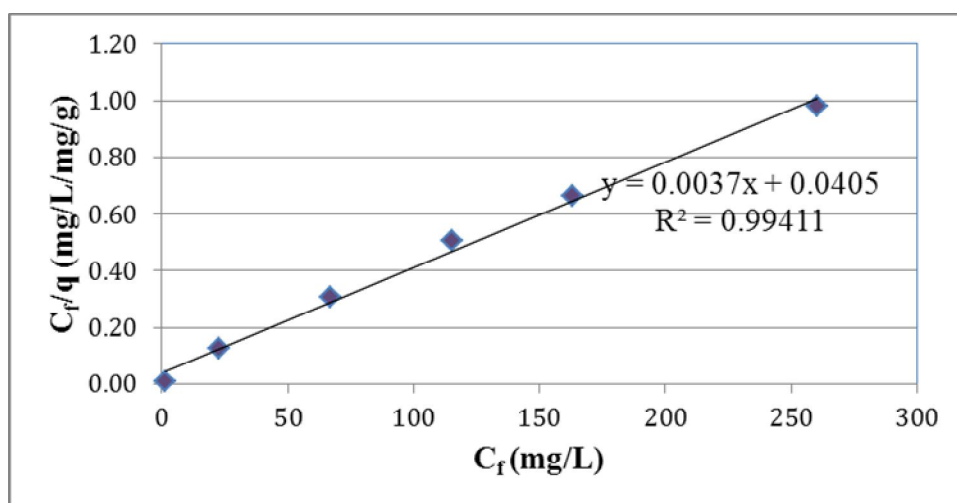
Dạng tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir như sau:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_f + \frac{1}{q_{\max} K_L}$$

Trong đó: C_f (mg/L) là nồng độ PO_4^{3-} tại thời điểm cân bằng, q (mg/g) là năng lực hấp phụ của PO_4^{3-} 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. Đồ thị C_f/q với C_f biểu thị sự phụ thuộc tuyến tính của C_f/q vào C_f . Từ phương trình này xác định được các thông số $q_{\max}$ và K_L từ độ dốc và điểm cắt trục tung của đồ thị tương ứng. Các kết quả nghiên cứu về đường đẳng nhiệt hấp phụ PO_4^{3-} được tổng kết trong Bảng 5 và thể hiện trên Hình 7.

Bảng 5. Kết quả đẳng nhiệt hấp phụ PO_4^{3-} trên bùn đỏ hoạt hoá

STT	Hấp phụ PO_4^{3-}			
	C_i (μ g/L)	C_f (mg/L)	q (mg/g)	C_f/q (mg/L/mg/g)
1	25	1,545	156,36	0,0098
2	50	22,63	182,46	0,1240
3	150	67,2	218,66	0,3073
4	200	115,6	229,33	0,5040
5	250	163,15	245,66	0,6641
6	300	260,18	265,46	0,9800



Hình 7. Đường đẳng nhiệt Langmuir hấp phụ PO_4^{3-} của bùn đỏ hoạt hoá ở nhiệt độ phòng

Hệ số $R^2 = 0,9941$ chứng tỏ mô hình hấp phụ Langmuir là tương hợp với các số liệu thực nghiệm và quá trình hấp phụ là đơn lớp. Từ đồ thị có thể tính được dung lượng hấp phụ tĩnh cực đại của vật liệu $q_{\max}(PO_4^{3-}) = 270,27$ mg PO_4^{3-} /g, tương đương với $q_{\max}(P) = 88,2$ mg P/g. Các số liệu này là phù hợp với các thông tin quốc tế nghiên cứu sản xuất chất hấp phụ phosphate từ bùn đỏ.^{7,12}

4. KẾT LUẬN

Từ sản phẩm bã thải bùn đỏ của nhà máy Alumin Lâm Đồng, Tây Nguyên sau khi được tách và làm khô từ bùn đỏ thải ướt theo công nghệ lọc ép áp suất cao đã được nghiên cứu chế tạo thành vật liệu hấp phụ nhằm xử lý tách loại phosphate từ dung dịch nước một cách có hiệu quả. Bùn đỏ được phân tích và đánh giá về các thành phần hoá học và thành phần khoáng học, hình thái học. Kết quả cho thấy thành phần chủ yếu của bùn đỏ là các oxit Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 và TiO_2 và bùn đỏ có cấu trúc

hạt xốp, là điều kiện thuận lợi để hình thành các trung tâm hấp phụ. Bùn đỏ sau khi được hoạt hoá bằng nhiệt tại 800°C và axit HCl 1M sau 4 giờ, có khả năng hấp phụ phosphat tăng lên đáng kể. Bùn đỏ hoạt hoá có khả năng hấp phụ PO_4^{3-} từ dung dịch nước với hiệu suất hấp phụ cực đại 95% sau 1,5 giờ; dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max}(\text{PO}_4^{3-}) = 270,27 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{g}$, tương đương với $q_{\max}(\text{P}) = 88,2 \text{ mg P/g}$. Tính chất hấp phụ của bùn đỏ đối với ion PO_4^{3-} phụ thuộc vào pH, nồng độ axit HCl hoạt hoá, khối lượng bùn đỏ và thời gian hấp phụ. Quá trình hấp phụ PO_4^{3-} trên bùn đỏ hoạt hoá tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và là quá trình hấp phụ đơn lớp. Quy trình chế tạo và hoạt hoá bùn đỏ thành vật liệu hấp phụ đơn giản, tiết kiệm sẽ mở ra tiềm năng lớn cho việc sử dụng phế thải bùn đỏ của công nghiệp nhôm, nhôm làm chất hấp phụ xử lý, tách loại hiệu quả phosphat từ môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- (1) Blackall, L.; Crocetti, G.; Saunders, A.; Bond, P (2002). A review and update of the microbiology of enhanced biological phosphorus removal in wastewater treatment plants. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 81, 681-691.
- (3) Oguz, E. (2004) Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 114, 131-137.
- (4) Oguz, E. (2005) Sorption of phosphate from solid/liquid interface by fly ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 262, 113-117.
- (5) Chen, J.; Kong, H.; Wu, D.; Chen, X.; Zhang, D.; Sun, Z. (2007) Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 293-300.
- (6) Liu, Y.; Naidu, R.; Ming, H. (2011) Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma*, 163, 1-12.
- (7) Li, Y.; Liu, C.; Luan, Z.; Peng, X.; Zhu, C.; Chen, Z.; Zhang, Z.; Fan, J.; Jia, Z. (2006) Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 374-383.
- (8) Liu, Y.; Lin, C.; Wu, Y. (2007) Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 255-261.
- (9) Liu, Z.; Li, H. (2015) Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—A review. *Hydrometallurgy*, 155, 29-43.
- (10) Pradhan, J.; Das, J.; Das, S.; Thakur, R. S. (1998), Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution Using Activated Red Mud. *Journal of Colloid and Interface Science* 204, 169-172.
- (11) Genç-Fuhrman, H.; Tjell, J. C.; McConchie, D. (2004) Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol). *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 313-320.
- (12) Huang, (2008) W.; Wang, S.; Zhu, Z.; Li, L.; Yao, X.; Rudolph, V.; Haghseresht, F. Phosphate removal from wastewater using red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 35-42.