

**NGHIÊN CỨU, CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỪ QUẶNG TỰ NHIÊN ĐỂ XỬ LÝ
PHOTPHAT TRONG NƯỚC THẢI HÓA CHẤT VÀ PHÂN BÓN**

Đến toà soạn 16 - 6 - 2015

Nguyễn Thị Huệ, Nguyễn Thị Hương Giang, Vũ Văn Tú

Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Nhà A30, số 18-Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Chu Việt Hải

*Khoa Nước - Môi trường - Hải dương, Trường Đại học Khoa học
và Công nghệ Hà Nội*

Tòa trung tâm đào tạo, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18-Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Hoàng Minh Thắng

Khoa Môi trường, Trường Đại học KHTN, ĐHQG

SUMMARY

**STUDY ON AND FABRICATION OF MATERIAL FROM VIETNAM
NATURE ORE TO REMOVING PHOSPHATE IN WASTE WATER
CONTAINING CHEMICAL AND FERTILIZER**

Fabricated material to move phosphate ion on the basis of modified natural pyrolusite ore is a relatively new technology. Selection of solution to manufacture material with the highly selective and high adsorption capacity is a purpose this study. Optimal conditions such as pH, time modified, modified environment is investigated.

The study results showed that at the values pH of 3, heat denatured at 400°C and impregnate the material in 7% HNO₃ acid was received material capable of adsorbing phosphate was the best. SEM imaging result showed that surface morphological structure of the material was much change after pyrolusite impregnating in acid solution. The concentration of phosphate ions is of 10 ppm was decreased below the permitted standard (QCVN 40: 2011).

Pyrolusite material was modified by heat and chemical methods for simultaneously treating efficiency of arsenic and phosphorus in waste water containing fertilizers and chemicals are feasible.

Keywords: *Pyrolusite ore, denatured method, waste water, fertilizer, chemical*

1. MỞ ĐẦU

Nguồn nước thải của nhiều ngành công nghiệp sản xuất phân bón, hóa chất, xử lý bề mặt kim loại,... có chứa hàm lượng photphat rất cao. Theo QCVN 40:2011, hàm lượng cho phép của photpho là 4 mg/L. Một số loại hình công nghệ hiện đang được sử dụng để loại bỏ ion photphat như phương pháp kết tủa, trao đổi ion, hấp phụ là những phương pháp hữu hiệu để loại bỏ chúng trong nước thải. Trong đó, phương pháp hấp phụ là phương pháp được áp dụng rộng rãi với nguồn vật liệu đa dạng và phong phú. Sử dụng vật liệu có nguồn gốc tự nhiên như bentonit, zeolit, pyrolusit,... loại bỏ ion photphat đạt hiệu quả trên 90%.

Nghiên cứu sử dụng các dạng oxit, hydroxit của các kim loại có hoá trị cao để loại bỏ PO_4^{3-} trong các nguồn nước ô nhiễm cho thấy, việc sử dụng trực tiếp các hợp chất này sẽ có chi phí cao và khó khăn trong ứng dụng qui mô công nghiệp. Hướng đi mới trong nghiên cứu này là cố định các ion kim loại lên các quặng tự nhiên có dung lượng hấp phụ thấp (pyrolusit) và chuyển hoá thành các dạng ôxit, hydroxit hoạt tính cao để tạo vật liệu hấp phụ mới. Khi các ion kim loại được giữ trên chất mang sẽ làm thay đổi tính chất hấp phụ theo hướng tăng cường độ chọn lọc, nâng cao tải trọng hấp phụ và thuận tiện trong thao tác đồng thời giảm chi phí. Mặt khác, sử dụng các quặng pyrolusit tự nhiên sẵn có ở phía bắc Việt Nam, giá thành thấp và có khả năng tái sinh, không gây ô nhiễm thứ cấp sẽ là một giải pháp tối ưu.

Pyrolusit là loại khoáng chất có nhiều ở phía bắc Việt Nam, đặc biệt vùng Tuyên

Quang, Cao Bằng. Việc nghiên cứu, sử dụng trong lĩnh vực xúc tác, AOPs và xử lý môi trường cũng mới chỉ được nghiên cứu trong phòng thí nghiệm. Pyrolusit chứa chủ yếu là MnO_2 và Fe_2O_3 là một hỗn hợp lai giữa hóa trị 3 và 4, việc đồng kết tủa hai oxit này để chúng nằm xen kẽ với nhau, tạo ra các tâm hoạt động mạnh. Khi hoạt hóa bề mặt pyrolusit và doping các nguyên tố khác vào cùng sắt oxit và mangan oxit cũng là hướng đi rất mở và có nhiều triển vọng. MnO_2 hoạt động không những là chất hấp phụ tốt mà còn có thể đóng vai trò như một chất oxi hóa đủ mạnh, đặc biệt khi ở dạng nano, MnO_2 và Fe_2O_3 còn có các tính chất ưu việt khác trong xử lý các đối tượng khác như As, amoni,...

Pyrolusit sau biến tính có khả năng xử lý đồng thời photphat và các ion khác như asen, amoni, flo,... trong môi trường nước rất hiệu quả. Đây là hướng chế tạo vật liệu mới, hiện nay rất ít tài liệu công bố. Chính vì vậy, việc nghiên cứu, chế tạo vật liệu hấp phụ photphat trên cơ sở biến tính quặng pyrolusit được đặt ra. Mục đích của bài báo này đưa ra các kết quả nghiên cứu ban đầu trong quá trình khảo sát tính chất vật liệu trong các môi trường khác nhau để tìm kiếm dung lượng hấp phụ tối ưu ion Photphat của vật liệu quặng Pyrolusit Cao Bằng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu và hóa chất

2.1.1. Hóa chất và thiết bị

Hóa chất pha chuẩn gốc photphat nồng độ 10mg/L và các hóa chất khác phục vụ cho quá trình nghiên cứu như NaOH, HCl, H_2SO_4 đều là hóa chất tinh khiết phân tích được mua từ hãng Merck, Đức..

Các thiết bị sử dụng cho quá trình chuẩn bị mẫu như cân phân tích AFA-210LC (ADAM, Anh), tủ sấy (Shelab, Đức), lò nung (Carbolite, Anh), máy lắc KS 501D (Werke, Đức) và thiết bị phân tích là quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis 2450 (Shimadzu, Nhật Bản).

2.1.2. Vật liệu

Quặng Pyrolusit được sử dụng trong bài báo này có nguồn gốc từ tỉnh Cao Bằng, thành phần chính của quặng là MnO_2 60 % và sắt là 4,7 % (tính theo hàm lượng Fe_2O_3). Quặng Pyrolusit sau khi lấy về được nghiền bằng cối sứ, rây lấy kích thước hạt từ $0,2 \div 0,5 \text{ mm}$. Sau đó được rửa sạch bằng nước cất rồi sấy ở 105°C . Vật liệu sau khi sấy để nguội, lưu mẫu trong túi đựng mẫu. Để biến tính quặng theo các phương pháp khác nhau như biến tính nhiệt, acid, bazo, tiến hành cân 50g quặng Pyrolusit (kích thước $0,2 \div 0,5 \text{ mm}$) vào cốc nung. Nung quặng tại các nhiệt độ khác nhau ($300 \div 900^\circ\text{C}$) trong thời gian 1h. Vật liệu sau nung để nguội trong tủ hút, lưu mẫu trong túi đựng mẫu.

2.2. Chuẩn bị mẫu

Để đánh giá khả năng hấp phụ photphat của vật liệu thô, vật liệu biến tính nhiệt và biến tính axit, thí nghiệm tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu với các kích thước $0,2 \div 0,5 \text{ mm}$ ở các khoảng pH ($3 \div 10$) và thời gian (0,5h; 1h; 1,5h; 2h; 3h; 4h; 5h; 6h) khác nhau như sau: Cân 1g vật liệu (biến tính nhiệt, biến tính axit) cho vào mỗi bình tam giác 250ml có chứa 100ml dung dịch PO_4^{3-} nồng độ 10 mg/L và pH được điều chỉnh đến giá trị mong muốn. Với từng loại vật liệu, lắc mẫu với tốc độ 150 vòng/phút trong thời gian thích hợp. Mẫu

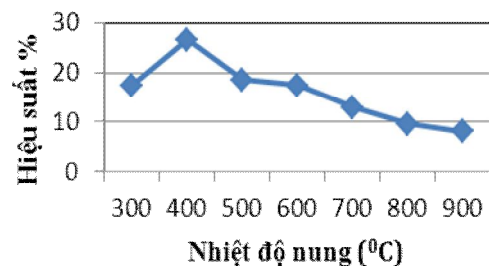
sau khi lắc, lọc mẫu và tiến hành phân tích lượng PO_4^{3-} dư trong dung dịch theo standard method 4500 - P.E 2012 hoặc TCVN 6202-2008.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khả năng hấp phụ của vật liệu biến tính nhiệt

Vật liệu được biến tính ở các khoảng nhiệt độ khác nhau từ 300°C - 900°C . Lắc mẫu trong thời gian 2giờ, vật liệu sau biến tính ở 400°C đạt hiệu suất xử lý tốt nhất (26,58%), vật liệu biến tính ở 900°C hiệu suất xử lý thấp nhất (8,15%). Do đó, sử dụng vật liệu biến tính nhiệt ở 400°C để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng khác đến khả năng hấp phụ photphat như pH, thời gian hấp phụ.

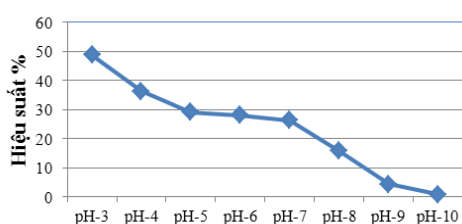
Vật liệu biến tính nhiệt ở 400°C có hiệu quả xử lý photphat cao nhất (hình1). Điều này có thể do ở nhiệt độ khoảng $300 \div 500^\circ\text{C}$, các tạp chất bám dính ở bề mặt vật liệu được làm sạch dẫn đến khả năng tiếp xúc giữa chất hấp phụ và bị hấp phụ tăng lên, vật liệu nung ở nhiệt độ cao (đặc biệt là 800°C và 900°C) cấu trúc quặng bị phá vỡ, các liên kết hóa học bị bẻ gãy, trong thành phần của quặng Pyrolusit có chứa P (dạng tồn tại P_2O_5) với thời gian lắc càng lâu thì lượng photphat trong dung dịch PO_4^{3-} sẽ tăng lên.



Hình 1: Khả năng hấp phụ photphat của vật liệu biến tính nhiệt

3.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Photphat của vật liệu biến tính nhiệt

Thực hiện thí nghiệm như mô tả ở trên (phần 2.2) với các giá trị pH khác nhau (3÷10), kết quả thu được như hình 2. Các giá trị pH khác nhau thì khả năng hấp phụ của vật liệu là khác nhau, pH càng thấp thì hiệu quả hấp phụ càng cao và ngược lại. Tại pH=10 thì vật liệu hầu như không xử lý được (0,77%), tại pH=3 khả năng hấp phụ của vật liệu là lớn nhất (đạt 48,76%).



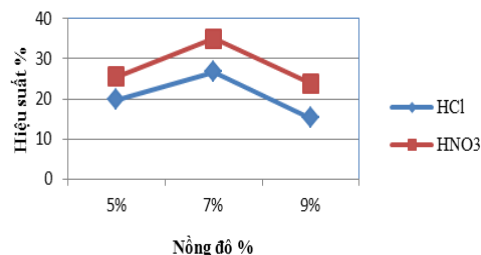
Hình 2. Khả năng hấp phụ ion photphat của vật liệu biến tính nhiệt theo pH.

Trong khoảng khảo sát pH (3÷10) của vật liệu biến tính nhiệt thì hiệu quả xử lý photphat giảm dần. Điều này có thể do trong môi trường axit, mangan bị khử về dạng Mn^{2+} nên sẽ dễ dàng kết tủa với PO_4^{3-} và bám dính trên bề mặt vật liệu.

3.3. Khả năng hấp phụ của vật liệu biến tính bằng axit

Lấy 50g vật liệu cho vào bình tam giác 250ml có chứa 100ml dung dịch axit HCl hoặc HNO_3 nồng độ 5%, 7%, 9%. Lắc mẫu với tốc độ 150 vòng/phút trong 4h. Lắc xong, rửa quặng về môi trường trung tính bằng nước cất rồi sấy vật liệu ở $105^{\circ}C$ trong 1h. Kết quả trong hình 3 cho thấy, vật liệu biến tính bằng HCl và HNO_3 ở khoảng nồng độ tương đương nhau 7% đạt hiệu quả tốt nhất (26,7% và 35,05%). Do đó, vật liệu biến tính bằng HNO_3 7% là vật

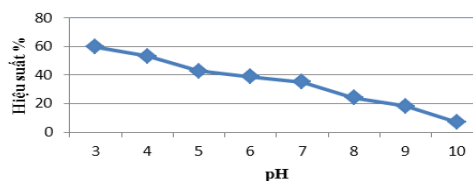
liệu tối ưu để thực hiện các quá trình khảo sát về sau. So với vật liệu biến tính nhiệt (hình1) thì khả năng hấp phụ photphat của vật liệu biến tính axit tốt hơn (26,58% so với 35,05%)



Hình 3: Khả năng hấp phụ photphat của vật liệu biến tính bằng axit.

3.4. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Photphat của vật liệu biến tính bằng axit

Khảo sát ở các giá trị pH khác nhau, kết quả thu được như hình 4. Ta thấy, ở các giá trị pH khác nhau thì khả năng xử lý của vật liệu khác nhau, tại pH=3 thì hiệu suất hấp phụ của vật liệu biến tính bằng axit HNO_3 7% là cao nhất (59,90%).

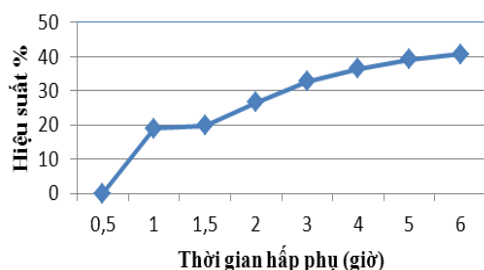


Hình 4: Khả năng hấp phụ ion photphat của vật liệu biến tính axit theo pH.

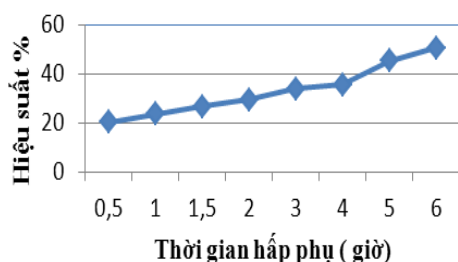
3.5. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp thụ Photphat của vật liệu biến tính bằng nhiệt và axit

Thời gian lắc khác nhau thì khả năng xử lý khác nhau, lắc càng lâu thì hiệu quả xử lý càng tốt. Do chưa có thời gian nghiên cứu thêm nên các thí nghiệm chỉ khảo sát đến 6giờ. Từ 4 giờ đến 6 giờ hiệu suất hấp phụ tăng từ từ nên với suy đoán nếu tăng thêm

thời gian nhiều nữa thì hiệu suất cũng tăng không nhiều. Trong phạm vi khảo sát thì 6 h được chọn là thời gian tốt nhất cho quá trình nghiên cứu đối với cả hai vật liệu biến tính theo phương pháp gia nhiệt (hình 5a) và axit (hình 5b).



Hình 5a. Khả năng hấp phụ ion photphat của vật liệu biến tính nhiệt theo thời gian.



Hình 5b: Khả năng hấp phụ ion photphat của vật liệu biến tính axit theo thời gian.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu Pyrolusit kích thước $0,2 \div 0,5$ mm, gia nhiệt ở 400°C thì hiệu suất xử lý đạt 26,58%. Hiệu suất xử lý tăng lên gần gấp đôi khi điều chỉnh pH và thời gian cân bằng hấp phụ. Quá trình biến tính vật liệu bằng

phương pháp hóa học (HNO_3 7%) thì hiệu suất tăng lên đến 59,9%. Như vậy quá trình biến tính vật liệu đã có hiệu quả làm tăng khả năng hấp phụ ion photphat của vật liệu pyrolusit. Việc đưa thêm các hợp chất khác như La^{3+} , Ce^{3+} sẽ hứa hẹn hiệu quả hấp phụ photphat tốt hơn.

LỜI CẢM ƠN: Bài báo này được hoàn thành nhờ hỗ trợ kinh phí từ “Chương trình nghiên cứu khoa học, ứng dụng và chuyển giao công nghệ phát triển ngành công nghiệp môi trường” thực hiện “Đề án Phát triển ngành công nghiệp môi trường đến năm 2015, tầm nhìn đến năm 2025”, Bộ Công thương. Tập thể tác giả xin trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ quý báu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Văn Cát. (2002) *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, NXB Thống Kê, Hà Nội.
- [2]. Lê Văn Cát. (2007) *Xử lý nước thải giàu hợp chất Nitơ và photpho*, NXB Khoa Học Tự Nhiên Và Công Nghệ, Hà Nội.
- [3]. Y.Li et al. (2006) *Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash*, J. Hazardous Materials, 137 (1), 374-383.
- [4]. C.LIU et al. (2007) *Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud*, J. Environmental Sciences, 19, 1166-1170.