

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ SUNFUA TRÊN VẬT LIỆU BÙN THẢI SẮT HYDROXIT

Đến tòa soạn 10-7-2018

Nguyễn Thị Thanh Hoa, Cồ Như Linh, Cao Vũ Hưng, Phạm Tiến Đức,

Nguyễn Thị Ánh Hoàng, Phạm Thị Ngọc Mai

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Phạm Huy Đông

Viện Hóa học Công nghiệp

SUMMARY

The amount of iron (III) hydroxide released from waste water treatment of metal plating industry in Vietnam is extremely large, up to several thousands tons per year, however most of them are not recycled or re-used. In this work, we have investigated the static adsorption of sulfide on waste sludge $Fe(OH)_3$ from metallurgic factories and the ability to use this material for sulfide removal from polluted water. The following optimum conditions include pH 6.0, equilibrium time 4 hours; mass of adsorbent 0.1 g. The maximum adsorption capacity is reasonably high, $q_{max} = 27.8$ mg/g. pH and other co-existing ions do not significantly influence the adsorptivity of material. We applied this adsorption procedure to process 04 surface water samples in Hanoi that are seriously polluted with sulfide. Results show that the concentration of sulfide after treatment was lowered below the allowance level regulated by TCVN 14:2008.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, tình hình ô nhiễm nguồn nước ở Việt Nam nói chung và ô nhiễm bởi gốc sunfua nói riêng đang là một vấn đề được cả xã hội quan tâm. Sunfua phát tán vào trong nước chủ yếu do hoạt động công nghiệp, thương mại và các hoạt động dân sinh của con người. Khi hàm lượng sunfua tồn tại trong nước cao sẽ gây ảnh hưởng đến hô hấp và phát triển của thủy sản, dễ phát sinh mầm bệnh và lây lan nhanh dẫn đến thủy sản chậm phát triển hay chết hàng loạt. Do có tính axit nên H_2S là nguyên nhân gây ăn mòn nhanh chóng các loại máy móc và đường ống dẫn, như ăn mòn đường ống trong hệ thống cấp thoát nước. Do tính chất độc hại của sunfua trong nước, hàm lượng sunfua trong nước đã được qui định nghiêm ngặt bởi các tiêu chuẩn QCVN40:2011 [1] cho nước thải công nghiệp và QCVN 14: 2008 [2] cho nước

thải sinh hoạt và không được phép vượt quá 4 mg/L đối với nước dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt.

Nhiều công trình khoa học đã nghiên cứu xử lý sunfua bằng các phương pháp khác nhau như phương pháp oxi hóa [3], sinh học [4], phương pháp hấp phụ [5, 6],... Trong đó, phương pháp hấp phụ đã và đang được quan tâm nghiên cứu vì hiệu năng xử lý cao và được sử dụng rộng rãi ở các nước phát triển. Sắt (III) hydroxit là một trong những vật liệu hấp phụ đa năng đã được dùng để xử lý các chất gây ô nhiễm nguồn nước. Mặt khác, sắt (III) hydroxit phát thải trong quá trình xử lý nước thải của ngành mạ kim loại ở Việt Nam với khối lượng rất lớn, có thể lên đến hàng trăm ngàn tấn mỗi năm, nhưng hầu hết nguồn nguyên liệu quan trọng này không được tái chế và tái sử dụng. Quy trình xử lý đang áp dụng vẫn là chôn lấp gây

lãng phí nguyên liệu và tiêu tốn quỹ đất. Do vậy, sử dụng sắt (III) hydroxit phế thải để tái chế và sản xuất nguyên liệu hấp phụ sunfua, giải quyết vấn đề ô nhiễm nguồn nước do sunfua đã trở thành bước tiến quan trọng về bảo vệ môi trường tại Việt Nam. Trong bài báo này, chúng tôi sẽ nghiên cứu khả năng hấp phụ sunfua trên vật liệu bùn thải sắt (III) hydroxit và ứng dụng thử nghiệm vào xử lý loại bỏ S^{2-} trong một số mẫu nước hồ ô nhiễm ở Hà Nội.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu sử dụng là sắt (III) hydroxit phát thải trong quá trình xử lý nước thải của nhà máy Thuận Phát HD, Hải Dương, Việt Nam. Vật liệu sau khi thu hồi được sấy ở nhiệt độ 105°C trong vòng 24h. Sau khi sấy, nghiền nhỏ vật liệu và sử dụng sàng với các kích thước lỗ 0,1-0,15mm để thu được vật liệu có kích thước hạt tương ứng.

2.2. Khảo sát hấp phụ

Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu bằng phương pháp hấp phụ tĩnh. Lấy một lượng vật liệu nhất định (0,04-0,8 g) vào các bình nón chứa 50ml dung dịch S^{2-} (50ppm) ở các pH khác nhau từ 3-8 (pH được điều chỉnh bằng các dung dịch HCl 1M và NaOH 1M). Lắc ở tốc độ 160 vòng/phút trong thời gian từ 0,5 đến 6 giờ, sau đó ly tâm 20 phút và lọc lấy dung dịch. Nồng độ còn lại của S^{2-} trong dung dịch được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis. Lượng S^{2-} hấp phụ được tính từ nồng độ trong dung dịch trước (C_0) và sau hấp phụ (C_e , ppm) để đánh giá dung lượng hấp phụ (q_e , mg/L), hiệu suất loại bỏ (H%) và đường đẳng nhiệt hấp phụ theo các công thức sau:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V;$$

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

trong đó, m là khối lượng của chất hấp phụ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và V là thể tích của dung dịch S^{2-} .

Ảnh hưởng của thời gian: Trong thí nghiệm này, 0,1g vật liệu được lắc với 50 mL dung dịch S^{2-} 50ppm ở pH=6 trong các khoảng thời gian từ 0,5 đến 6 giờ.

Ảnh hưởng của pH: Nghiên cứu ảnh hưởng của pH bằng cách thay đổi pH của dung dịch trong khoảng từ 3 đến 8.

Ảnh hưởng của nồng độ S^{2-} : Tiến hành thí nghiệm tương tự như trong thí nghiệm ảnh hưởng của pH nhưng với 50 mL dung dịch S^{2-} có nồng độ thay đổi từ 10 đến 150ppm, tại pH = 6.

Ảnh hưởng của ion lạ: Đánh giá ảnh hưởng của các ion có thể tồn tại đồng thời với S^{2-} trong nước tự nhiên như SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- với nồng độ thay đổi lần lượt là 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm tại pH=6.

2.3. Phương pháp phân tích

Nồng độ hydro sunfua được xác định thông qua việc khử sắt (III) thành sắt (II) bằng hydro sunfua sau đó tạo phức màu với 1,10-phenanthroline. Độ hấp thụ quang của dung dịch phức tạo thành được đo ở bước sóng 510 nm [8]. Nồng độ S^{2-} được tính theo đường chuẩn.

2.4. Các mô hình động học đẳng nhiệt hấp phụ

* *Phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich:*

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

trong đó, Q_e là độ hấp phụ riêng (số gam chất bị hấp phụ trên 1g chất hấp phụ); K_f , n : là hệ số thực nghiệm với $n > 1$.

* *Phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:*

$$q_i = q_{\max} \cdot \frac{b \cdot C_i}{1 + b \cdot C_i}$$

trong đó, q_e là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g); $q_{\max}$ là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); b là hằng số Langmuir và C_i là nồng độ của S^{2-} (mg/L) tại cân bằng. Các hằng số cân bằng được tính từ dạng tuyến tính của phương trình Langmuir:

$$\frac{C_i}{q_i} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} + \frac{C_i}{q_{\max}}$$

2.5. Xử lý loại bỏ S^{2-} từ các mẫu nước

Các mẫu nước được lấy từ sông Kim Ngưu và sông Sét vào ngày 28 tháng 12 năm 2017, được đựng trong chai và bảo quản bằng HNO_3 . Các

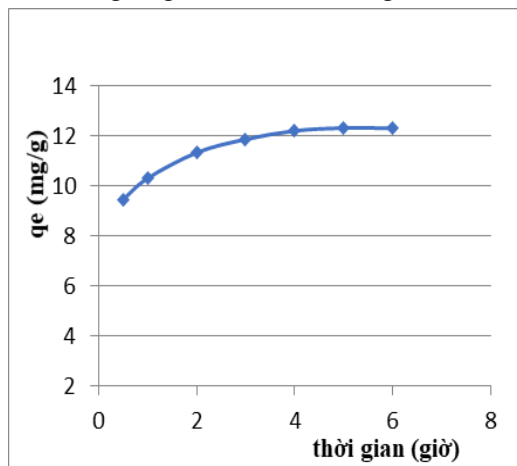
mẫu nước có màu hơi xanh đen và có mùi rất hôi. Quy trình xử lý S^{2-} như sau: Lấy 50 ml nước đã lọc vào bình nón chứa 0,1 gam vật liệu hấp phụ, lắc trong vòng 4 giờ, sau đó ly tâm và lọc lấy phần dung dịch trong. Xác định nồng độ S^{2-} còn lại trong dung dịch bằng phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV-Vis.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Nghiên cứu khả năng hấp phụ S^{2-} trên vật liệu bùn thải $Fe(OH)_3$

3.1.1. Ảnh hưởng của thời gian

Thời gian tiếp xúc (thời gian hấp phụ) là một trong các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ của S^{2-} . Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng hấp phụ của S^{2-} cho các đường cong đơn, mượt và liên tục đến khi bão hòa, cho thấy sự bao phủ đơn lớp của sunfua trên bề mặt chất hấp phụ (Hình 1). Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 4 giờ, tại đây dung lượng hấp phụ hầu như không tăng nữa và đạt cân bằng.

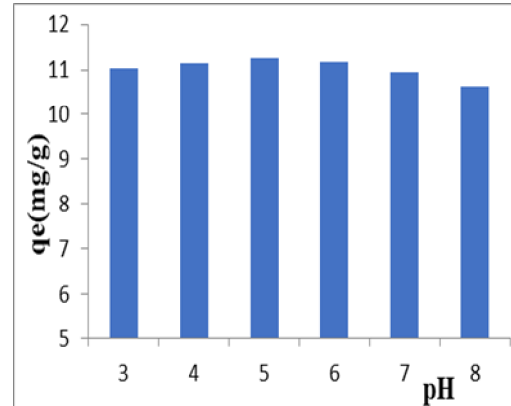


Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian cân bằng lên khả năng hấp phụ sunfua của vật liệu

3.1.2. Ảnh hưởng của pH

Khi tăng pH trong khoảng từ 3 đến 8, dung lượng hấp phụ sunfua trên vật liệu có xu hướng giảm (Hình 2) nhưng không đáng kể (giảm 5,4%). Ở pH thấp ($pH < pH_{đẳng\ điện}$), bề mặt vật liệu tích điện dương dễ dàng hấp phụ các ion sunfua mang điện tích âm thông qua lực hút tĩnh điện. Ngược lại ở pH cao ($pH > pH_{đẳng\ điện}$), bề mặt vật liệu tích điện âm, lực đẩy giữa OH^- và S^{2-} làm giảm khả năng hấp phụ lên vật liệu của S^{2-} . Khả năng hấp phụ S^{2-} giảm không

đáng kể, như được quan sát trong hình 2, có thể do trên bề mặt vật liệu bùn thải $Fe(OH)_3$ tồn tại các cation khác như Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} vừa trung hòa bớt điện tích âm trên bề mặt vừa có khả năng hấp phụ các ion S^{2-} (tạo thành muối không tan). Mặc dù dung lượng hấp phụ của vật liệu lớn nhất ở pH = 5, pH = 6 được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo để gần với pH của mẫu thực tế và vẫn đảm bảo được dung lượng hấp phụ tốt.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ sunfua của vật liệu

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các khối lượng vật liệu hấp phụ khác nhau từ 0,04 đến 0,4 gam đến dung lượng hấp phụ S^{2-} cho thấy khi tăng khối lượng vật liệu hấp phụ từ 0,04 đến 0,1 gam, dung lượng hấp phụ tăng do tăng số lượng các trung tâm hấp phụ. Khi khối lượng vật liệu lớn hơn 0,1 gam, dung lượng hấp phụ có xu hướng giảm do khi đó lượng S^{2-} hấp phụ đã đạt bão hòa và dung lượng tính theo g vật liệu vì thế sẽ giảm. Trong các thí nghiệm tiếp theo, khối lượng vật liệu hấp phụ tối ưu được lựa chọn là 0,1 gam.

3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ sunfua ban đầu- Các mô hình đẳng nhiệt

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ sunfua ban đầu trong khoảng từ 10 ppm đến 150 ppm cho thấy ở khoảng nồng độ nhỏ, sự hấp phụ xảy ra rất nhanh. Ở khoảng nồng độ lớn, tốc độ hấp phụ giảm do khi đó vật liệu đã hấp phụ bão hòa, cụ thể ở nồng độ sunfua từ 130ppm trở lên dung lượng hấp phụ của vật liệu không tăng thêm nữa. Dạng đồ thị này có

thể phù hợp với đường đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich hoặc Langmuir.

Để khẳng định sự hấp phụ tuân theo cơ chế hấp phụ Freundlich hay Langmuir, tiến hành xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của $\log q_e$ vào $\log C_e$ và C_i/q_i vào C_i . Kết quả hệ số tương quan của mô hình Freundlich ($R^2 = 0,915$) thấp hơn so với hệ số tương quan của mô hình Langmuir ($R^2 = 0,996$), cho thấy sự phù hợp hơn của kết quả thực nghiệm với mô hình lý thuyết Langmuir và sự hấp phụ của S^{2-} trên vật liệu là hấp phụ đẳng nhiệt đơn lớp. Dung lượng hấp phụ cực đại ($q_{\max}$) tính được của S^{2-} trên vật liệu là 27,78 (mg/g). Giá trị này khá lớn cho thấy triển vọng của vật liệu bùn thải hydroxit sắt đối với việc xử lý sunfua trong các nguồn nước ô nhiễm hiện nay.

3.1.5. Khảo sát ảnh hưởng của ion lạ

Trong các mẫu nước thực tế, bên cạnh S^{2-} còn có mặt các anion khác như SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ,...với nồng độ tương đối lớn. Kết quả khảo sát cho thấy, khi có mặt đồng thời các ion lạ trong dung dịch ở các nồng độ lớn gấp S^{2-} từ 5 đến 20 lần, khả năng hấp phụ S^{2-} của vật liệu bị ảnh hưởng nhưng không đáng kể, hiệu suất hấp phụ biến thiên không nhiều. Sự giảm hiệu

suất hấp phụ ở đây chủ yếu gây ra do sự hấp phụ cạnh tranh của ion PO_4^{3-} , là ion cũng có khả năng hấp phụ tốt trên vật liệu $Fe(OH)_3$ [8].

3.1.6. Điều kiện tối ưu hấp phụ sunfua của vật liệu $Fe(OH)_3$

Từ những thí nghiệm khảo sát trên, các điều kiện tối ưu để vật liệu $Fe(OH)_3$ hấp phụ ion sunfua thu được gồm: pH = 6; thời gian hấp phụ: 4 giờ, tốc độ lắc mẫu: 160 vòng/phút; khối lượng vật liệu: 0,1 gam. Khả năng hấp phụ S^{2-} của vật liệu để xử lý nước mặt bị ô nhiễm S^{2-} được tiếp tục nghiên cứu tại các điều kiện tối ưu này.

3.2. Xử lý sunfua trong một số mẫu nước thực tế

Theo kết quả phân tích hàm lượng sunfua của 6 mẫu nước lấy từ các vị trí khác nhau ở sông Kim Ngu và sông Sét như cho trong Bảng 1, có thể thấy hàm lượng sunfua tương đối cao, dao động trong khoảng từ 0,5 đến 9,0 ppm. Các mẫu Kim Ngu 1, Kim Ngu 2, Kim Ngu 3 và Sét 1 là những mẫu có hàm lượng S^{2-} cao, cần được tiến hành hấp phụ để xử lý loại bỏ sunfua. Kết quả hàm lượng sunfua trước và sau khi hấp phụ theo qui trình đưa ra trong Mục 3.1.6 được thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 1. Kết quả hàm lượng sunfua tại 2 sông Kim Ngu và sông Sét

STT	Mẫu	Địa điểm	Hàm lượng S^{2-}
1	Kim Ngu 1	Gần cầu ngã tư Kim Ngu-Minh Khai	$8,90 \pm 0,23$
2	Kim Ngu 2	Đổi diện 377 Kim Ngu	$2,80 \pm 0,45$
3	Kim Ngu 3	Đổi diện 655 Kim Ngu	$6,85 \pm 0,36$
4	Sét 1	182 Trần Đại Nghĩa	$4,11 \pm 0,24$
5	Sét 2	217 Bờ sông Sét Tương Mai	$1,78 \pm 0,20$
6	Sét 3	Đổi diện 9C7 bờ sông Sét Tương Mai	$0,80 \pm 0,30$

Bảng 2. Kết quả xử lý hấp phụ sunfua tại 2 sông Kim Ngu và sông Sét

Tên mẫu	$[S^{2-}]$ trước xử lý	$[S^{2-}]$ sau xử lý	H(%)
Kim Ngu 1	8,90	2,59	70,9
Kim Ngu 2	2,80	0,81	71,0
Kim Ngu 3	6,85	1,50	78,3
Sét 1	4,11	1,09	73,5

Như vậy sau khi xử lý sunfua bằng phương pháp hấp phụ tĩnh, nồng độ sunfua đều dưới mức quy định về nước thải sinh hoạt khi thải

vào nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt theo QCVN 14:2008 là 4 mg/L, cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu bùn

thải sắt hydroxit trong việc xử lý nước ô nhiễm sunfua.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu khảo sát quá trình hấp phụ tĩnh của sunfua trên vật liệu bùn thải $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cho thấy vật liệu có dung lượng hấp phụ tương đối cao, không bị ảnh hưởng nhiều bởi các ion cạnh tranh. Vật liệu bùn thải sắt (III) hydroxit rất có triển vọng trong việc xử lý sunfua đối với các quy trình xử lý nước thải, nước cấp. Việc sử dụng vật liệu này vừa có ý nghĩa kinh tế do có thể tận dụng được nguồn phế thải khổng lồ từ các ngành công nghiệp, vừa có ý nghĩa về mặt môi trường giúp cho việc xử lý tình trạng ô nhiễm các nguồn nước hiệu quả, phù hợp với điều kiện thực tế ở Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. QCVN 14: 2018/BTNMT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải sinh hoạt.
2. QCVN 40: 2011/BTNMT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.
3. Cadena F, Peters RWJ (1988), "Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulfide control",

Journal Water Pollution Control Federation, 60(7), pp. 1259-63.

4. Abatzoglou, N.& Boivin S. (2009), "A review of biogas purification processes", *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 3, pp. 42-71.
5. Bandosz, T. J (2002), "On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures", *Journal of Colloid and Interface Science*, 246, pp. 1-20.
6. Yuan, W.& Bandosz, T.J (2007), "Removal of hydrogen sulfide from biogas on suldge-derived adsorbents", *Fuel*, 86, pp. 2736-2746.
7. Ho YS, McKay G. (1998), "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", *Process Saf. Environ. Prot.* 76, pp. 332-340.
8. Le Thi Hai Yen, Pham Thi Ngoc Mai (2017), "Using industrial waste sludge iron hydroxide as strong adsorbent for phosphate removal from polluted water", *The 6th Asian Symposium on Advanced Materials, September 27-30th*, Hanoi, Vietnam, pp.160-164.

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Cd^{2+} TRONG DUNG DỊCH....(tiếp theo tr. 49)

2. A.O.Adeyemo, A.A.Egbedina, K.O.Adebowale, B.I.Olu-owolabi (2014). Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solutions by Pinecone Biochar. *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences*, 2(2), 98-102.
3. M Rahman, S Gul, M Ajmal, A Iqbal and AKK Achakzai (2014). Removal of Cadmium from aqueous solutions using excised leaves of quetta pine (*Pinus halepensis* mill). *Bangladesh J. Bot*, 43(3), 277-281.
4. Nthiga Esther Wanja, Jane Murungi, Ahmed Hassan Ali, Ruth Wanjau (2016). Efficacy of Adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) Ions

onto Acid Activated Watermelon Peels Biomass from Water. *International Journal of Science and Research*, 5(8), 671-679.

5. Olu-owolabi, Oputu, Adebowale, Ogunsolu, Olujimi (2012). Biosorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions onto mango stone and cocoa pod waste: Kinetic and equilibrium studies. *Scientific Research and Essays* 7(15), 1614-1629.
6. M. Calero, F. Hernáinz, G. Blázquez, M. A. Martín-Lara and G. Tenorio (2009). Biosorption kinetics of Cd (II), Cr (III) and Pb(II) in aqueous solutions by olive stone. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26(2), 265-273.