

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ION Pb^{2+} CỦA VẬT LIỆU CHẾ TẠO TỪ ĐÁ BAZAN (BÙN ĐỎ)

Nguyễn Trung Minh¹, Nguyễn Đức Chuy², Cù Sỹ Thắng¹, Nguyễn Thị Thu¹, Nguyễn Kim Thường¹, Nguyễn Trung Kiên¹, Phạm Xuân Cường², Vũ Thị Thùy Linh², Lê Văn Quỳnh², Trần Trọng Hiến¹, Doãn Đình Hùng¹, Young J. Lee³
Ho Young Jo³, Seong-Taek Yun³

¹Viện Địa chất - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Email: nttminh@hn.vnn.vn

²Khoa Hoá - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

³Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University, Republic of Korea

Tóm tắt. Trong bài báo này chúng tôi nêu kết quả nghiên cứu ban đầu sự hấp phụ của vật liệu chế tạo từ bazan (bùn đỏ) vùng Bảo Lộc, Lâm đồng với ion kim loại Pb^{2+} và các thông số hóa lý, hấp phụ đẳng nhiệt khác. Trộn bùn đỏ với các loại phụ gia (như dầu cốc, cao lanh, thủy tinh lỏng(Na_2SiO_3) theo tỷ lệ nhất định, thêm lượng nước phù hợp và trộn nhuyễn. Hạt vật liệu có đường kính cỡ 2,5 mm, nung mẫu ở các nhiệt độ khác nhau từ 400^oC đến 900^oC. Trong đó mẫu C1 được chọn vì có dung lượng hấp và % hấp là tốt nhất đáp ứng được yêu cầu của một vật liệu hấp phụ thực tế. Các thông số của hạt vật liệu C1 cụ thể như sau: Diện tích bề mặt BET = 109,5494 m² / g, đường kính lỗ xốp = 69,22 Å, pH_{PZC}: 9,3 ÷ 9,7. Hạt C1 hấp phụ Pb^{2+} tốt trong khoảng pH = 5,5 - 6,5. Thử nghiệm được thực hiện trong điều kiện pH tối ưu để xử lý Pb^{2+} là pH = 6 và nhiệt độ 35°C ± 0,5°. Thời gian tối ưu để xử lý Pb^{2+} là 180 phút. Với nồng độ Pb^{2+} là 6,25 mM thì dung lượng hấp phụ (q_e) thử nghiệm của hạt vật liệu C1 đối với ion Pb^{2+} là 21,7 (mg/g) và tương ứng đạt 68,73% loại bỏ Pb ra khỏi dung dịch. Kết quả này cao hơn khả năng hấp của than hoạt tính PAC đang bán trên thị trường (15,99 mg/g) là 1,34 lần.. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ Pb^{2+} trong điều kiện: nồng độ Pb^{2+} 1279 mg/l, pH = 6, thời gian khuấy 180 phút tại các nhiệt độ 35°C, 45°C. Các giá trị nhiệt động ΔH^o , ΔS^o , ΔG^o xác định được cho biết: Giá trị $\Delta H^o < 0$, $\Delta S^o < 0$, $\Delta G^o < 0$ và sự giảm ΔG^o khi tăng nhiệt độ cho thấy quá trình hấp phụ Pb^{2+} trên C1 là tỏa nhiệt và tự xảy ra. Giá trị $|\Delta H^o| = 139,9754$ (kJ/mol) cho thấy quá trình hấp phụ của hạt C1 là hấp phụ hóa học.

I. GIỚI THIỆU

Bauxit là một loại quặng nhôm trầm tích có màu hồng, nâu được hình thành từ quá trình phong hóa các đá giàu nhôm hoặc tích tụ từ các quặng có trước bởi quá trình xói mòn. Quặng bauxite phân bố chủ yếu trong vành đai xung quanh xích đạo đặc biệt trong môi trường nhiệt đới. Từ bauxite có thể tách ra alumina (Al_2O_3), nguyên liệu chính để luyện nhôm trong các lò điện phân, chiếm 95% lượng bauxite được khai thác trên thế giới.

Ở Việt Nam, bauxite được xếp vào khoáng sản khi tỷ lệ giữa oxit nhôm và silic oxit gọi là modun silic (ký hiệu là μ_{Si}) không được nhỏ hơn 2 và thuộc 2 loại chính.

Bauxite nguồn gốc trầm tích (một số bị biến chất) tập trung ở các tỉnh phía Bắc như Hà Giang, Cao Bằng, Lạng Sơn, Bắc Giang, Sơn La và Nghệ An. Trong số này cụm mỏ ở Lạng Sơn có quy mô trữ lượng lớn, chất lượng tốt và có giá trị công nghiệp. Cụm mỏ Lạng Sơn có 36 mỏ và điểm quặng chủ yếu thuộc loại eluvi- deluvi. Bauxite có thành phần khoáng vật chủ yếu là diaspor (60-70%), boehmit (20-30%) và ít gibbsit. Tinh quặng bauxite có hàm lượng $Al_2O_3 = 44,65-58,84\%$; $SiO_2 = 6,4-19,2\%$; $Fe_2O_3 = 21,32-27,35\%$; $TiO_2 = 2-4,5\%$. Tổng trữ lượng ước tính khoảng vài trăm triệu tấn.

Bauxite nguồn gốc phong hoá laterit từ đá bazan tập trung ở các tỉnh phía Nam như Kon Tum, Đắk Nông, Lâm Đồng, Đồng Nai, Bình Dương, Phú Yên và Quảng Ngãi. Tổng diện tích chứa bauxit lên đến gần 20.000 km². Quặng bauxite nguyên khai thường có chất lượng thấp. Hàm lượng $Al_2O_3 = 35-39\%$; $SiO_2 = 5-10\%$; $Fe_2O_3 = 25-29\%$; $TiO_2 = 4-9\%$. Sau tuyển rửa giữ lại những hạt >1mm, hàm lượng đạt $Al_2O_3 = 45-47\%$; $SiO_2 = 1,6-5,1\%$; $Fe_2O_3 = 17,1-$

22.3% TiO_2 = 2.6-3%. Thành phần khoáng vật chủ yếu gồm gibbsit, goehrit, kaolinrat và ilmenit. Các mỏ bauxite phong hoá từ đá bazan có trữ lượng và tài nguyên khoảng 2.3 tỷ tấn. Tài nguyên dự báo đạt khoảng 6.7 tỷ tấn.

Bùn đỏ

Trong quá trình tinh chế Alumina, phần quặng không tan trong kiềm được lắng, rửa và loại khỏi dây chuyền. Bã thải này thường được gọi là bùn đỏ.



Hình 1. Hồ chứa bùn đỏ của nhà máy bauxite Bảo Lộc. Lâm Đồng

Pha lỏng của bùn đỏ chứa thành phần nhôm tan trong kiềm và pha rắn chứa các oxit kim loại chủ yếu là 30-60% Helmatit- Fe_2O_3 , 10-20% Trihydrate Aluminium- Al_2O_3 , 3-50% Silicon Dioxide- SiO_2 , 2-10% Sodium Oxide- Na_2O , 2-8% Calcium Oxide- CaO , 2-50% Titanium Dioxide- TiO_2 ...cùng một số chất hóa học khác nữa như, Nitrogen, Potasium, Chromium, Zinc...

Quá trình sản xuất Alumina, bauxite được nghiền nhỏ. Do đó, bùn thải khi khô là các hạt bụi mịn (60% hạt có $\phi < 1 \mu m$) dễ phát tán vào không khí gây ô nhiễm môi trường, tiếp xúc thường xuyên với bụi này gây ra các bệnh về da, mắt. Pha lỏng của bùn đỏ có tính kiềm gây ăn mòn đối với vật liệu. Khi không được thu gom, cách ly với môi trường, nước này có thể thấm vào đất ảnh hưởng đến cây trồng, xâm nhập vào mạch nước ngầm gây ô nhiễm nguồn nước. Nước thải từ bùn tiếp xúc với da gây tác hại như ăn da, làm mất đi lớp nhẵn làm da khô ráp, sần sùi, chai cứng, nứt nẻ, đau rát, có thể sưng tấy và loét mủ ở vết rách xước trên da.

Bùn đỏ sinh ra là tất yếu vì lượng nhôm trong quặng tinh đạt đến 47 – 49% và phản ứng tách nhôm trong quặng đạt hiệu suất 70 – 75%. Đây là nguồn thải lớn cần được quản lý, xử lý triệt để và an toàn.

Bảng 1. Kết quả xác định thành phần nguyên tố của bùn đỏ Bảo Lộc (phương pháp XRF).

Thành phần hóa học	Theo khối lượng (%)	Thành phần hóa học	Theo khối lượng (%)
Al_2O_3	27.670	P_2O_5	0.163
Fe_2O_3	36.280	Cr_2O_3	0.120
SiO_2	8.486	CuO	0.015
CaO	0.066	ZnO	0.010
TiO_2	5.389	ZrO_2	0.064
MnO	0.045	SO_3	0.221
K_2O	0.024	MKN	20.330

Ở Việt Nam đã có những nghiên cứu xử lý bùn đỏ theo hướng tận dụng như sau.

- Tận dụng sản xuất gạch
- Sản xuất bột màu
- Sản xuất Poly Aluminum Chloride - P.A.C CTCT: $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ dùng làm chất trợ lắng trong xử lý nước

- Sản xuất hỗn hợp muối sắt, nhôm sunfat và clorua dùng làm chất keo tụ
- Nghiên cứu sản xuất chất keo tụ

(Chưa có nơi nào nghiên cứu dùng bùn đỏ làm hạt hấp phụ ion kim loại nặng trong xử lý môi trường).

II. THỰC NGHIỆM

1. Tạo hạt hấp phụ từ Bùn đỏ.

- Trộn bùn đỏ với các loại phụ gia (như dầu cốc, cao lanh, thủy tinh lỏng(Na_2SiO_3) theo tỷ lệ nhất định, thêm lượng nước phù hợp và trộn nhuễn.
- Dùng máy ép tạo hạt đường kính cỡ 2,5 mm
- Phơi khô ngoài nắng.
- Nung mẫu ở các nhiệt độ khác nhau từ 400°C đến 900°C

Chúng tôi đã tạo được 48 mẫu khác nhau và được kí hiệu từ C1 đến C48

Sau 48h lắng trong dung dịch và cho đến nay, chỉ có 4 mẫu không bị hòa tan trong nước là: C1, C3, C5, C6

2. Xác định dung lượng hấp và % hấp của các mẫu C1, C3, C5, C6 với ion Pb^{2+}

Trong 4 mẫu không tan trong nước, bảng 2 cho thấy mẫu C1 có dung lượng hấp và % hấp là tốt nhất đáp ứng được yêu cầu của một vật liệu hấp phụ thực tế. Vì thế chúng tôi chọn mẫu C1 làm hạt nghiên cứu.

Bảng 2. Kết quả xác định khả năng loại Pb^{2+} của hạt C1, C3, C5, C6.

STT	Mẫu	Khối lượng (g)	C đầu (mg/l)	C sau (mg/l)	Dung lượng hấp Qe(mg/g)	% hấp
1	C1	1,0126	1279	400	21,70	68,73
2	C3	1,0198	1279	490	19,34	61,69
3	C5	1,0150	1279	610	16,48	52,31
4	C6	1,0160	1279	605	16,58	52,70

3. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu hấp phụ C1

Đối với bất kì một vật liệu hấp phụ nào thì diện tích bề mặt và đường kính xốp là hai yếu tố quan trọng quyết định đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Chúng tôi tiến hành đo diện tích bề mặt và đường kính lỗ xốp và thu được kết quả như sau:

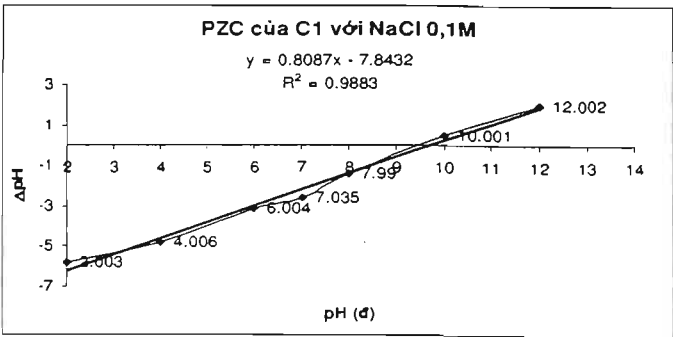
Diện tích bề mặt theo phương trình BET

Diện tích bề mặt BET = $109,55 \text{ m}^2 / \text{g}$

Đường kính lỗ xốp = $69,22 \text{ \AA}$

Từ kết quả trên thì C1 có khả năng hấp phụ rất tốt.

4. Xác định điểm điện tích không của hạt.



Hình 2. Xác định điểm điện tích không của hạt C1 bằng NaCl 0,1M

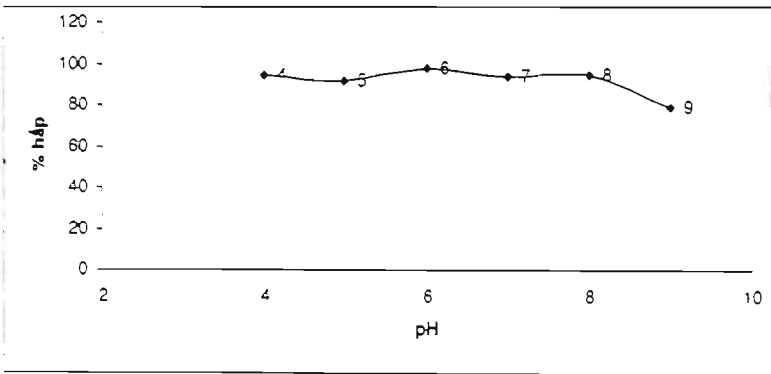
Kết quả ở hình 2 cho thấy hệ số tương quan đối với đường cong phụ thuộc của ΔpH vào pH_i : $R^2 = 0,9883$ chứng tỏ đường thực nghiệm ở đồ thị phù hợp tương đối với lý thuyết nên ta có thể xác định PZC của C1 dựa vào đồ thị. Qua đồ thị ta xác định được pH_{PZC} của hạt vật liệu C1 là $9,3 \div 9,7$.

5. Ảnh hưởng của môi trường pH đến khả năng loại Pb^{2+} bằng vật liệu hạt C1

Môi trường là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới khả năng loại Pb^{2+}

Bảng 3. Kết quả thí nghiệm xác định ảnh hưởng pH đến khả năng loại Pb^{2+} của hạt C1

STT	Mẫu	Khối lượng (g)	pH	Co đầu (mg/l)	Ce sau (mg/l)	Dung lượng hấp Qe(mg/g)	% hấp
1	C1H1	1.0143	4	5,11	0,30	0,119	94,13
2	C1H2	0.9984	5	4,97	0,43	0.114	91,35
3	C1H3	0.9959	6	4,82	0.13	0.118	97,30
4	C1H4	1.0035	7	4,31	0.27	0,101	93,74
5	C1H5	1.0000	8	0,92	0,05	0,022	94,57
6	C1H6	0,9990	9	0,56	0,12	0,011	78,57



Hình 3. Sự phụ thuộc % loại Pb^{2+} vào pH

- Từ bảng 3 và hình 3 trên cho thấy hạt C1 hấp phụ Pb^{2+} tốt trong khoảng $pH = 5,5 - 6,5$ khoảng pH này thấp hơn so với PZC của hạt ($pH = 9,3$).

- Kết quả tuy ngược với lý thuyết PZC, vì ở pH này hạt C1 sẽ hấp phụ anion tốt hơn nhưng xét về thực tế khi pH lớn hơn 7 thì ion chì bị kết tủa nên ở pH 8, 9 nồng độ đầu Pb^{2+} bị giảm xuống đột ngột. Lượng chì kết tủa sẽ bám lên bề mặt hạt C1 sẽ làm giảm dung lượng hấp và % hấp của C1.

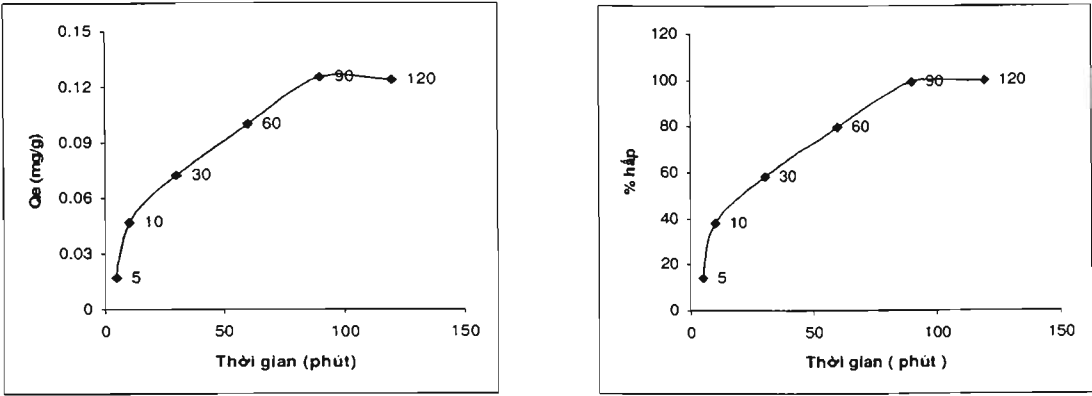
Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng cho thấy nên chọn pH tối ưu để xử lý Pb^{2+} là $pH = 6$.

6. Khả năng loại Pb^{2+} của hạt vật liệu C1 theo thời gian

- Bảng 4 và hình 4 cho thấy trong khoảng thời gian từ 5 đến 90 phút Q_e và % hấp của Pb^{2+} tăng, C_e của Pb^{2+} giảm dần rõ rệt, sau 90 phút khả năng loại Pb^{2+} đạt trạng thái bão hòa đến 120 phút C_e giảm không đáng kể.
- Như vậy thời gian tối ưu để xử lý Pb^{2+} là 90 phút.

Bảng 4. Kết quả xác định khả năng loại Pb^{2+} của hạt C1 theo thời gian

STT	Mẫu	Khối lượng (g)	thời gian (phút)	Co đầu (mg/l)	Ce sau (mg/l)	Dung lượng hấp Qe(mg/g)	% hấp
1	C1T1	1,0102	5	5	4,31	0,017	13,80
2	C1T2	1,0151	10	5	3,10	0,047	38,00
3	C1T3	1,0044	30	5	2,09	0,072	58,20
4	C1T4	0,9953	60	5	1,02	0,100	79,60
5	C1T5	0,9907	90	5	0,03	0,125	99,40
6	C1T6	1,0064	120	5	0,01	0,046	99,80



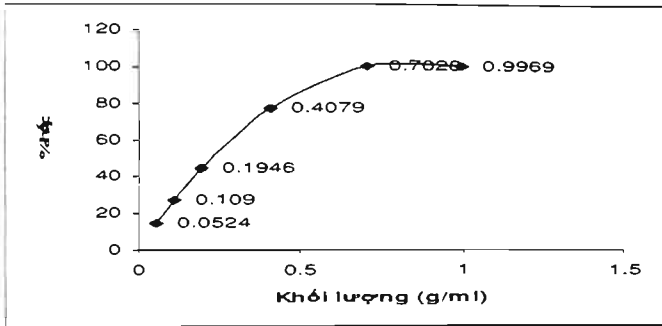
Hình 4. Khả năng loại Pb^{2+} của hạt C1 theo thời gian

7. Ảnh hưởng của khối lượng C1 dùng để hấp phụ

- (C_0 , V, pH, T, t) ở điều kiện không đổi. Ce và m biến thiên.
- Do qe tỉ lệ nghịch với m, khi m tăng, nhưng đồng thời cũng có sự tăng của ($C_0 - Ce$) tuy nhiên sự tăng này vẫn nhỏ hơn sự tăng m nên Qe giảm.
- Mật khác do % hấp phụ thuộc vào Ce nên khi Ce giảm % hấp sẽ tăng.
- m tăng theo lượng nhất định đến một giá trị max ($C_0 = cosnt$) thì Ce hầu như không giảm nữa lúc đó % hấp ở trạng thái gần cân bằng, khi $m = 0,702$ trở đi % hấp tăng không đáng kể nữa.
- Từ đồ thị kết quả cho thấy hàm lượng C1 tăng lên thì khả năng loại Pb^{2+} tăng.

Bảng 5. Kết quả xác định ảnh hưởng của khối lượng hạt C1 đến khả năng loại Pb^{2+}

STT	Mẫu	Khối lượng (g)	Co đầu (mg/l)	Ce sau (mg/l)	Dung lượng hấp Qe (mg/g)	% hấp
1	C1M1	0,0524	194,4	165,70	13,931	14,76
2	C1M2	0,1090	194,4	142,00	12,133	26,95
3	C1M3	0,1946	194,4	108,00	11,164	44,44
4	C1M4	0,4079	194,4	44,37	9,226	77,18
5	C1M5	0,7028	194,4	0,41	6,918	99,79
6	C1M6	0,9969	194,4	0,20	4,883	99,90

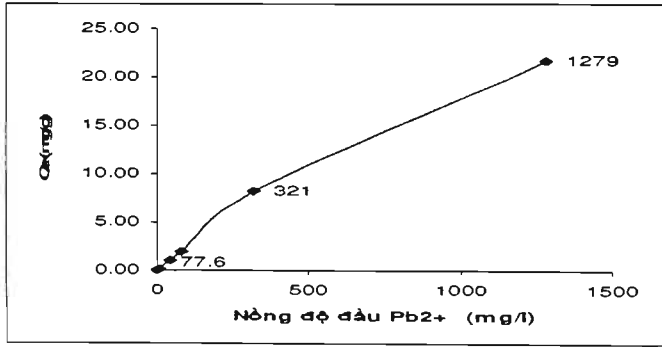


Hình 5. Ảnh hưởng của khối lượng hạt C1 đến khả năng loại Pb^{2+}

8. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Pb^{2+} trong dung dịch

Bảng 6. Kết quả xác định ảnh hưởng nồng độ Pb^{2+} đến khả năng hấp phụ của hạt C1.

ST T	Mẫu	Khối lượng (g)	Co đầu (mg/l)	Ce sau (mg/l)	Qe (mg/g)	% hấp	Ce/Qe	LogC e (mg/l)	LogQe (mg/g)
1	C16	0,9904	1,12	0,001	0,03	99,91	0,04	-3,00	-1,55
2	C15	0,9951	5,29	0,002	0,13	99,96	0,02	-2,70	-0,88
3	C14	0,9992	41,94	0,050	1,05	99,88	0,05	-1,30	0,02
4	C13	0,9977	77,60	0,100	1,94	99,87	0,05	-1,00	0,29
5	C12	0,9839	321,00	0,450	8,14	99,86	0,06	-0,35	0,91
6	C11	1,0126	1279,00	400,000	21,70	68,73	18,43	2,60	1,34



Hình 6. Dung lượng hấp Pb^{2+} phụ thuộc vào nồng độ

9. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Qua các thí nghiệm trên chúng tôi thấy hạt C1 có khả năng hấp phụ hấp phụ Pb^{2+} . Để kiểm tra quá trình hấp phụ Pb^{2+} của hạt C1 là thu nhiệt hay tỏa nhiệt, tự xảy ra hay không tự xảy ra, chúng tôi làm thí nghiệm:

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ Pb^{2+} trong điều kiện: nồng độ Pb^{2+} 1279 mg/l pH = 6, thời gian khuấy 180 phút tại các nhiệt độ 35°C, 45°C. Các giá trị nhiệt động ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 được xác định thông qua phương trình sau:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e).V}{C_e.m} \quad (ml/g)$$
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Trong đó:

K_d : Hằng số phân bố

ΔG^0 : biến thiên entanpi tự do

ΔH^0 : biến thiên entanpi sinh

ΔS^0 : biến thiên entropi

T: nhiệt độ (^0K)

$$\Delta H^0 = -139,9754 \text{ (kJ/mol)} \quad \Delta S^0 = -0,0018 \text{ (kJ/mol)}.$$

$$\text{Ở } 308\text{K: } \Delta G^0 = -139,9754 - (308 \cdot (-0,0018)) = -139,4243 \text{ (kJ/mol)}.$$

$$\text{Ở } 318\text{K: } \Delta G^0 = -139,9754 - (318 \cdot (-0,0018)) = -139,4064 \text{ (kJ/mol)}.$$

Giá trị $\Delta H^0 < 0$, $\Delta S^0 < 0$, $\Delta G^0 < 0$ và sự giảm ΔG^0 khi tăng nhiệt độ cho thấy quá trình hấp phụ Pb^{2+} trên C1 là tỏa nhiệt và tự xảy ra.

Trong quá trình hấp phụ, năng lượng tự do bề mặt của hệ giảm, nghĩa là $\Delta G < 0$. Đồng thời độ hỗn độn của hệ giảm (do các tiểu phân của các chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ được sắp xếp một cách có trật tự) nghĩa là $\Delta S < 0$. Do đó từ phương trình năng lượng của công thức GIBBS (Thế đẳng áp đẳng tích).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0.$$

Từ đó suy ra: $\Delta H < 0$.

Nghĩa là quá trình hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả thực nghiệm.

Với Pb^{2+} : $|\Delta H^0| = 139,9754 \text{ (kJ/mol)}$ quá trình hấp phụ của hạt C1 là hấp phụ hóa học.

III. KẾT LUẬN

Với kết quả thu được trong nghiên cứu này hạt C1 hứa hẹn sẽ là vật liệu tốt để loại bỏ các ion kim loại nặng (Cu, Zn, Cd, As) ra khỏi nước thải.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của đề tài khoa học công nghệ trọng điểm cấp nhà nước KC.02.25/06-10.

Tài liệu tham khảo

1. Kwon, Jang Soon- Geochemical investigation of the removal of aqueous heavy metals (Pb, Zn, Cu, Cd) by scoria from Jeju, Korea- Korea University. July 2003 (Thsis for the Degree Master).
2. M. I. Panayotova, Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from waste water by use of zeolite, Waste Management 21, 671-676 (2001).
3. Nguyễn Đức Chuy, Nguyễn Trung Minh, Nguyễn Việt Khoa, Nguyễn Phương Lan- Bước đầu nghiên cứu sự hấp phụ ion Pb^{2+} của bazan- Phước Long, Việt Nam, journal of science of HNUE-(2008).
4. Railsback's some fundamentals of mineralogy and geochemistry. LBR 8150 point zero charge 05 9/(2006).
5. Yuh-Shan Ho – Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear Methods – Polish Journal of Enviromental Studies Vol. 15, No. 1 (2006).