

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP DẠNG MICROPORE TỪ CAO LẠNH, SỬ DỤNG ĐỂ TÁCH LOẠI KIM LOẠI NẶNG VÀ CÁC CHẤT ĐỘC HỮU CƠ ĐƠN VÒNG BENZEN

Trịnh Xuân Bái, Phạm Thanh Huyền, Lê Văn Dương, Tạ Ngọc Đôn

Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội

Email: mdon@mail.hut.edu.vn

Tóm tắt. Bài báo trình bày kết quả chế tạo trực tiếp vật liệu tổ hợp dạng micropore (zeolit X và zeolit P1) từ cao lạnh trong sự có mặt của chất tạo cấu trúc hữu cơ. Sản phẩm đã được đặc trưng cấu trúc và được sử dụng để tách loại các kim loại nặng và các chất độc hữu cơ đơn vòng benzen trong pha lỏng. Các kết quả thực nghiệm thu được đã chứng tỏ, vật liệu tổng hợp được chứa đồng thời cấu trúc dạng micropore của zeolit X và zeolit P1 với độ tinh thể 90%, bề mặt riêng 515m²/g, có khả năng sử dụng để tách loại đồng thời các kim loại nặng và các chất độc hữu cơ đơn vòng benzen cho kết quả tốt.

I. GIỚI THIỆU

Chúng ta đều biết, kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ đơn vòng benzen là các chất gây ô nhiễm môi trường. Trong Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5945:2005 đã quy định rõ giá trị giới hạn các thông số và nồng độ các chất gây ô nhiễm của nước thải công nghiệp khi đổ vào các vực nước [1]. Tuy nhiên, vấn đề xử lý nước thải công nghiệp ở Việt Nam vẫn chưa được áp dụng triệt để tại nhiều nhà máy, xí nghiệp.

Ở nhiều khu công nghiệp, trong nước thải công nghiệp thường chứa đồng thời các kim loại nặng và các chất độc hữu cơ [2]. Do đó, nghiên cứu chế tạo vật liệu tổ hợp dạng micropore chứa đồng thời cả zeolit X và zeolit P1 nhằm hấp phụ đồng thời các kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ loại một vòng benzen trong nước thải là vấn đề có ý nghĩa thực tế ở Việt Nam hiện nay.

Bài báo trình bày kết quả chế tạo trực tiếp vật liệu tổ hợp zeolit X và zeolit P1 từ cao lạnh và sử dụng sản phẩm chế tạo được để hấp phụ đồng thời các kim loại nặng (chì, niken) và các hợp chất hữu cơ đơn vòng benzen (phenol, nicotin) trong nước thải khu vực công ty thuốc lá Thăng Long Hà Nội.

II. THỰC NGHIỆM

II.1. Chế tạo vật liệu tổ hợp dạng micropore từ cao lạnh

Nguyên liệu đầu cao lạnh trước hết được nung ở 600°C trong 3 giờ để tạo thành metacaolanh, sau đó phối trộn với thủy tinh lỏng, natri hydroxit, chất tạo phức hữu cơ (BKCO) và nước cất theo tỷ lệ mol: Na₂O.Al₂O₃.SiO₂.BKCO.H₂O = 3,7 : 1 : 5 : 1,2 : 120. Hỗn hợp gel được làm già ở nhiệt độ phòng trong 72 giờ, sau đó kết tinh ở nhiệt độ 90°C trong 12 giờ, có khuấy trộn liên tục. Kết thúc phản ứng, mẫu được lọc rửa đến pH bằng 9, sấy ở nhiệt độ 100°C trong 3 giờ, nghiền và rây đến cỡ hạt 0,15mm.

Để xác định cấu trúc, sản phẩm được phân tích trên máy phát nhiễu xạ SIEMENS D5005 (Đức). Chế độ ghi: ống phát tia Cu với bước sóng $K_{\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$, điện áp 40kV, cường độ ống phóng 30mA, nhiệt độ 25°C và góc quét $2\theta = 5 - 45^{\circ}$. Phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) theo phương pháp ép viên với KBr, tỷ lệ 1mg mẫu/200mg KBr, áp lực nén là 2000kg/cm² (200Mpa), trên máy SHIMADZU FTIR 8101M (Nhật) ở nhiệt độ 25°C, bước quét là 4cm⁻¹ trong vùng dao động tính thể từ 400 đến 1300cm⁻¹. Chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JSM 5410LV (Nhật); xác định bề mặt riêng (BET) trên hệ COULTER SA3100 (Mỹ); ghi giản đồ TG-DSC trên máy NETZSCH STA 409 PC (Đức).

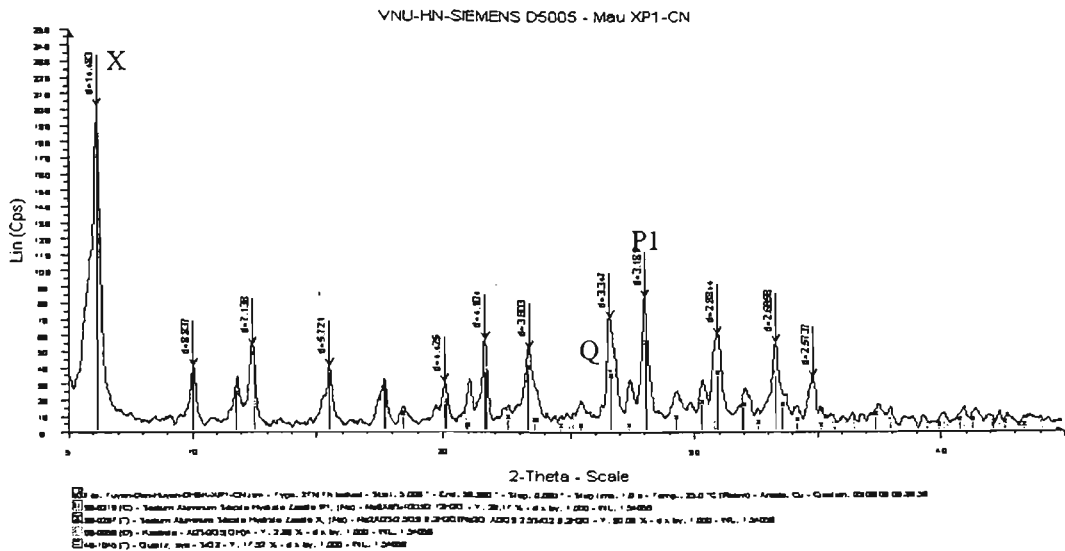
II.2. Ứng dụng sản phẩm để tách loại đồng thời kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ đơn vòng benzen trong nước thải

Vật liệu hấp phụ được đưa vào dung dịch nước thải theo tỷ lệ rắn : lỏng = 1 : 1 g/l. Quá trình hấp phụ được tiến hành trên máy lắc SHEL-LAB trong môi trường có pH = 7, thời gian 60 - 120 phút, nhiệt độ 25°C. Kết thúc quá trình hấp phụ, chất rắn được lọc bỏ và định mức bằng nước cất đến 50ml. Nồng độ Pb^{2+} và Ni^{2+} trong dung dịch trước và sau hấp phụ được xác định trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử SHIMADZU AA6601F (Nhật), nồng độ phenol và nicotin được xác định trên hệ sắc ký khối phổ GC-MS HP 6890 (Agilen).

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

III.1. Kết quả chế tạo vật liệu tổ hợp dạng micropore từ cao lanh

Phổ XRD của mẫu tổng hợp được trình bày trên hình 1. Từ hình 1 nhận thấy, các pic đặc trưng xuất hiện trên phổ đồ chứa đồng thời 2 vật liệu micropore là zeolit X và zeolit P1 tương ứng với các vật liệu micropore có mã cấu trúc tinh thể PDF 38-0237 (công thức $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5SiO_2 \cdot 6,2H_2O$) và PDF 39-0219 (công thức $Na_6 Al_6 Si_{10} O_{32} \cdot 12H_2O$).

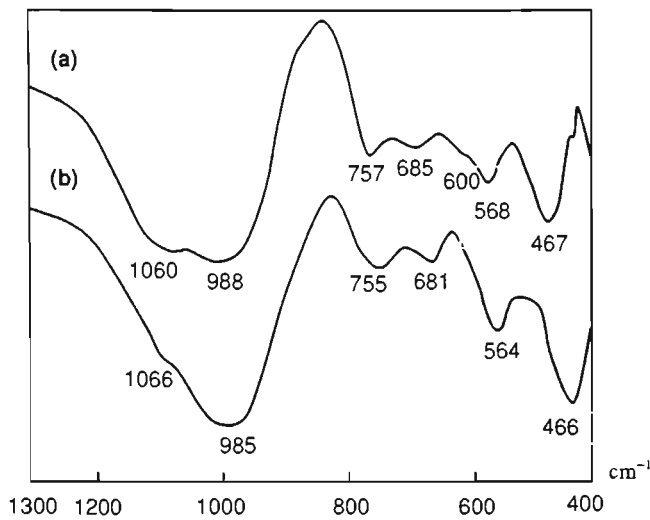


Hình 1. Phổ XRD của mẫu vật liệu tổ hợp micropore (zeolit X, zeolit P1)

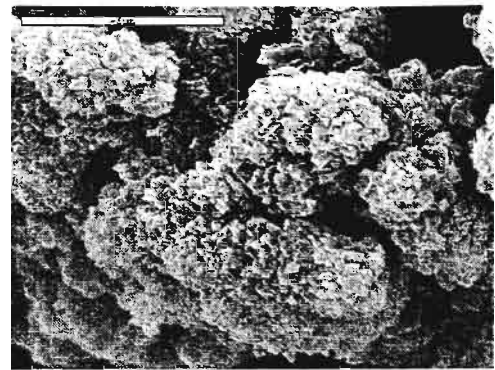
Zeolit X kết tinh ở dạng vòng kép 6 cạnh kiểu lập phương, kích thước ô mạng cơ sở 24,990Å [3], cấu trúc thoáng với cửa sổ mao quản đồng nhất (7,4Å) [4-5], tỷ số $SiO_2/Al_2O_3 = 2,5$. Còn zeolit P1 kết tinh ở dạng vòng đơn 4 cạnh kiểu tetragonal, tham số mạng 10,043Å, cấu trúc hẹp với kích thước mao quản không đồng nhất ($3,1 \times 4,5\text{Å}$ và $2,8 \times 4,8\text{Å}$), tỷ số $SiO_2/Al_2O_3 = 3,33$. Độ tinh thể zeolit X và zeolit P1 được xác định tương ứng bằng 63 và 27%.

Từ hình 1 cũng xác nhận, phổ XRD có đường nền phẳng, ngoài 2 pha tinh thể trên còn xuất hiện pha α -quartz với cường độ nhỏ, chứng tỏ mẫu chế tạo chứa rất ít pha vô định hình.

Phổ IR trên hình 2 trình bày các vùng hấp thụ hồng ngoại của mẫu tổng hợp (a) và mẫu zeolit X chuẩn (b). Ở mẫu tổng hợp, đám phổ 568cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết ngoài tứ diện TO_4 (T = Al, Si) của vòng kép 6 cạnh đối với zeolit X và đám phổ 600cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết ngoài tứ diện TO_4 của vòng đơn 4 cạnh đối với zeolit P1. Cường độ của chúng khá phù hợp với độ tinh thể tính từ XRD (63% đối với zeolit X và 27% đối với zeolit P1).



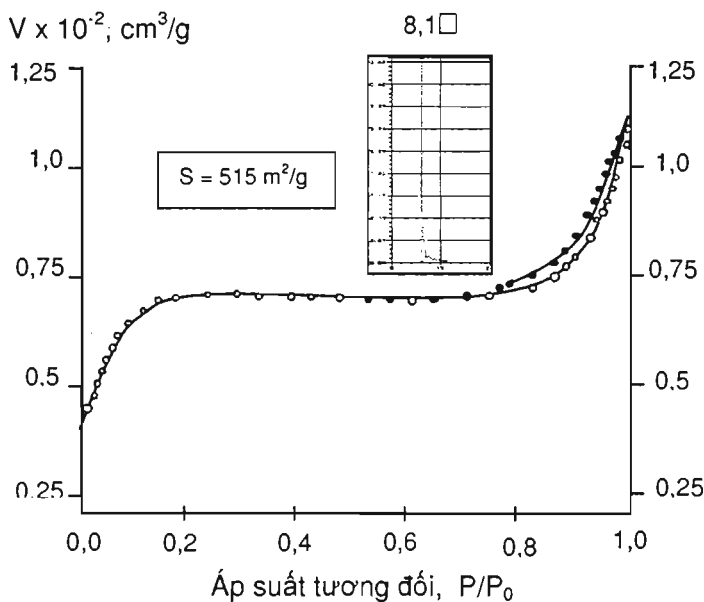
Hình 2. Phổ IR của mẫu vật liệu tổ hợp micropore (zeolit X, zeolit P1) (a) và mẫu zeolit X chuẩn (b).



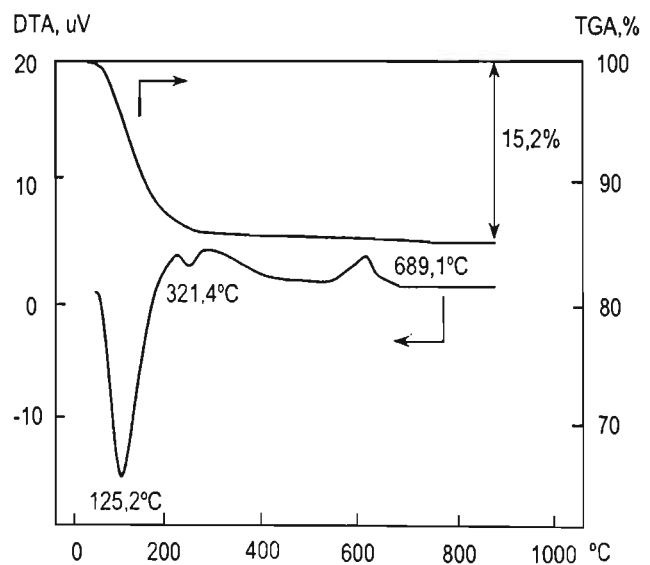
Hình 3. Ảnh SEM của mẫu vật liệu tổ hợp micropore (zeolit X, zeolit P1)

So sánh phổ IR của mẫu tổng hợp cho thấy có sự tương thích khá rõ so với mẫu zeolit X chuẩn, tuy nhiên hầu như các đám phổ đặc trưng cho dao động bất đối xứng, đối xứng và dao động biến dạng bên trong tứ diện TO_4 của zeolit X (ở vùng 985, 681 và 466cm^{-1}) có xu hướng dịch chuyển về vùng có số sóng lớn hơn ở mẫu tổng hợp (tương ứng ở vùng 988, 685 và 467cm^{-1}). Điều này được giải thích là do mẫu tổng hợp có tỷ lệ SiO_2/Al_2O_3 cao hơn so với mẫu chuẩn ($SiO_2/Al_2O_3 = 2,5$).

Trên hình 3, ảnh SEM của mẫu tổng hợp xác nhận các tinh thể zeolit X tạo thành rất đồng đều, kích thước hạt khoảng 160nm bám xung quanh các tinh thể có kích thước lớn hơn (khoảng 1.500nm) là của zeolit P1.



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 trên mẫu vật liệu tổ hợp micropore (zeolit X, zeolit P1)



Hình 5. Giản đồ DTA/TGA của mẫu vật liệu tổ hợp micropore (zeolit X, zeolit P1)

Trên hình 4, các kết quả nghiên cứu quá trình hấp phụ và giải hấp phụ N_2 ở 77K trên mẫu tổng hợp đã chứng tỏ vật liệu micropore có cấu trúc vi mao quản. Điều này được đặc trưng bằng dung lượng hấp phụ cao ngay tại giá trị P/P_0 thấp. Ngoài ra, nút trễ hấp phụ, giải hấp phụ nhỏ và tại P/P_0 gần bằng 1 chứng tỏ hiện tượng ngưng tụ mao quản xảy ra tại khe hở của các tinh thể zeolit. Phân bố lỗ xốp cho thấy chỉ có duy nhất một pic mạnh tập trung ở 8,1Å,

đây là kích thước động học mao quản của zeolit X. Việc không đo được kích thước động học mao quản của zeolit P1 cho thấy vật liệu này có kích thước mao quản nhỏ, nhỏ hơn kích thước phân tử N₂ (bằng 2,6 Å so với 3,64Å) [5]. Bởi vậy, bề mặt riêng đo được bằng 515m²/g chủ yếu là bề mặt riêng (gồm có bề mặt trong và ngoài) của zeolit X và bề mặt ngoài của zeolit P1.

Kết quả phân tích nhiệt (hình 5) xác nhận đường cong DTA xuất hiện 2 điểm thu nhiệt ở 125,2 và 321,4°C tương ứng với quá trình mất nước vật lý và mất nước hoá học trong cấu trúc của vật liệu. Điểm toả nhiệt xuất hiện ở 689,1°C cho thấy vật liệu tổng hợp đã chuyển pha tạo cấu trúc mới bền hơn về mặt năng lượng. Trên đường cong TGA, tổng lượng nước mất đi được xác định bằng 15,2%, trong đó chủ yếu là nước hấp phụ vật lý (14,5%).

II.2. Kết quả ứng dụng xử lý nước thải chứa kim loại nặng và hợp chất hữu cơ

Kết quả xử lý các ion Pb²⁺, Ni²⁺ và phenol, nicotin trong thời gian 60 - 120 phút tại nhiệt độ 25°C, trong môi trường có pH = 7, được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả xử lý các ion Pb²⁺, Ni²⁺ và phenol, nicotin trong nước thải (25°C, pH = 7)

Chất bị hấp phụ		Pb ²⁺	Ni ²⁺	Phenol	Nicotin
Nồng độ ban đầu, mg/l		5,25	7,54	3,83	1,86
% đã bị hấp phụ	Sau 60 phút	99,86	95,65	93,35	93,65
	Sau 90 phút	99,94	97,34	98,71	97,89
	Sau 120 phút	99,99	98,76	98,85	98,72

Kết quả thu được trong bảng 1 đã cho thấy rõ, vật liệu hấp phụ có khả năng hấp phụ rất nhanh do có lực hấp phụ lớn và quá trình hấp phụ các ion kim loại và hợp chất hữu cơ xảy ra đồng thời trong dung dịch. Số liệu thực nghiệm cũng đã chứng tỏ, vật liệu tổ hợp micropore chứa đồng thời cả zeolit X có lỗ xốp rộng và zeolit P1 có lỗ xốp hẹp có thể sử dụng để xử lý đồng thời các ion kim loại nặng và các chất độc hữu cơ đơn vòng benzen có chứa trong nước thải. Trong cả 4 ion và hợp chất cần xử lý, khi thời gian hấp phụ tăng từ 60 lên 120 phút, hiệu quả xử lý tăng lên rõ rệt và có đến trên 98,72% chất độc đã bị hấp phụ khỏi dung dịch. Căn cứ vào kích thước động học của các vật liệu zeolit X và zeolit P1, có thể thấy zeolit P1 chỉ hấp phụ được các kim loại nặng có bán kính ion nhỏ, còn zeolit X hấp phụ phenol và nicotin là những chất có đường kính động học lớn (từ 5,85-8,0Å).

Các số liệu phân tích cũng phản ánh một thực tế là so với TCVN 5945:2005, hàm lượng các ion kim loại Pb²⁺ và Ni²⁺ trong nước thải lớn hơn tiêu chuẩn cho phép từ 10,5 đến 15,08 lần, với phenol cao hơn 7,66 lần. Do đó, việc sử dụng vật liệu tổng hợp với lượng 1g/l để xử lý đạt hiệu quả tốt như trên mở ra một khả năng ứng dụng tốt trong việc bảo vệ môi trường ở Việt nam.

Đối với nicotin, do chưa xác định được giới hạn cho phép vì chưa được đề cập trong bộ tiêu chuẩn, nhưng tại khu vực các nhà máy sản xuất thuốc lá chắc chắn trong nước thải có tồn chứa chất này. Đây là một chất gây nghiện, cần được loại trừ và đưa vào danh mục giới hạn cho phép trong nước thải của các nhà máy trước khi đổ vào khu vực chứa.

IV. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được vật liệu tổ hợp chứa đồng thời zeolit X và zeolit P1 với độ tinh thể 90%, bề mặt riêng 515m²/g từ cao lanh trong 12 giờ kết tinh ở nhiệt độ 90°C.

2. Vật liệu tổng hợp đã được sử dụng để tách loại đồng thời kim loại nặng và hợp chất hữu cơ trong dung dịch cho kết quả tốt. Sau 120 phút hấp phụ, các ion Pb^{2+} , Ni^{2+} và phenol, nicotin trong nước thải hầu như đã bị xử lý triệt để, đạt yêu cầu an toàn về nước thải công nghiệp.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí trong khuôn khổ đề tài KC.02.16/06-10 thuộc chương trình KC.02/06-10.

Tài liệu tham khảo

1. Bộ Tài nguyên và Môi trường. Quyết định 22/2006/QĐ-BTNMT về bắt buộc áp dụng TCVN về môi trường (2006).
2. Phạm Song, Nguyễn Bá Thành, Vũ Văn Hiến. Công nghệ cung cấp nước sạch và vệ sinh môi trường. NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, tr. 121 (1996).
3. Meier W. M., Olson D. H. , Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworth-Heinemann, London (1992).
4. Milton R. , U. S. Patent 2882244 (1959).
5. Breck D. W. , Zeolite Molecular Sieves, A Wiley-Interscience publication, New York (1974).