

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ ASENI TRONG NƯỚC NGẦM BẰNG VẬT LIỆU BIẾN TÍNH TỪ Bùn ĐỎ TÂY NGUYÊN

STUDY ON THE ADSORPTION OF ASENIC IN GROUND WATER BY THE MODIFIED OF TAY NGUYEN RED MUD

Phạm Thị Mai Hương^{1,*}, Phạm Thị Thanh Yên¹,
Trần Hồng Côn²

TÓM TẮT

Asen được coi là một trong số các chất ô nhiễm nguy hiểm, được xếp vào các loại chất có khả năng gây ung thư cho con người. Trên thế giới và ở Việt Nam đã có rất nhiều các nghiên cứu chế tạo các loại vật liệu xử lý asen trong môi trường nước như sử dụng các oxit sắt, oxit nhôm, khoáng sét và một số vật liệu tự nhiên khác. Bùn đỏ Tân Rai (Tây nguyên) là bùn thải của quy trình tinh chế nhôm từ quặng bôxít chứa hàm lượng lớn các oxit kim loại như sắt oxit dạng goethit, hematit, nhôm oxit dạng boemit và một số các oxit kim loại khác. Các oxit này có khả năng hấp phụ cao đối với asen. Trong nghiên cứu này, bùn đỏ thô Tân Rai được rửa kiềm bằng nước sau đó tiến hành biến tính nhiệt ở các nhiệt độ và thời gian khác nhau. Vật liệu bùn đỏ rửa nước (ký hiệu là RMW) được nung ở 350°C trong 2 giờ có hiệu suất hấp phụ asen trong nước đạt 99,75%. Vật liệu chế tạo được ứng dụng để xử lý asen trong một số mẫu nước ngầm.

Từ khóa: Bùn đỏ Tây Nguyên, hấp phụ asen, nước ngầm.

ABSTRACT

Arsenic (As) is considered among the most significant and dangerous pollutant and is classified as human carcinogen. In the world and Viet Nam, there were many studies on the materials for arsenic removal from aqueous solution, such as material based on the iron, aluminum hydroxide or oxide, clay and other natural minerals. The analysis of number of the red mud samples in Tan Rai (Tay Nguyen) Alumina Refinery showed that it contains a large portion of iron in the form of hematite, goethite, boehmite, and residual aluminate and small portion of quartz, titania, and trace quantity of other element. This brief review revealed that Tan Rai red mud has the composition as a potential material for arsenic removal from aqueous solution. The study considered to wash out original red mud and then thermally treat at different temperature for different times to form adsorptive materials. The washing material (signed as RMW) treated at 350°C for 2h had that of 99.75% arsenic in the water solution. The material can be applied in arsenic removal in ground water.

Keywords: Tay Nguyen red mud, adsorption of arsenic, ground water.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

*Email: phamthimaihuong76@yahoo.com.vn

Ngày nhận bài: 12/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 30/03/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

1. GIỚI THIỆU

Trong môi trường nước, đặc biệt là nước ngầm thì asen (As) hay còn được gọi là thạch tín là một nguyên tố rất phổ

biến và được xếp vào loại chất độc hại có ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người. Asen tồn tại trong nước chủ yếu dưới dạng asen(V) (arsenat) và asen(III) (arsenit). Nhiễm độc asen gây ra nhiều căn bệnh nguy hiểm như ung thư da, các bệnh về thần kinh, về phổi...[1]. Giới hạn cho phép của asen trong nước theo Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) là 0,01 mg/l, theo QCVN 01:2009-BYT là 0,05 mg/l. Tuy nhiên theo các kết quả khảo sát của các nhà khoa học trên thế giới thì hiện nay có đến hơn 140 triệu dân tại nhiều quốc gia trên thế giới như Banglades, Trung Quốc, Ấn Độ và cả ở Việt Nam đang phải sử dụng nguồn nước nhiễm asen cao [2,3]. Còn ở Việt Nam thì đồng bằng sông Hồng trong đó có thủ đô Hà Nội và các vùng lân cận nguồn nước ngầm chứa hàm lượng asen cao gấp nhiều lần tiêu chuẩn cho phép và đang đe dọa con cuộc sống của người dân [4]. Trên thế giới và ở Việt Nam đã có rất nhiều nghiên cứu xử lý asen trong nước bằng các phương pháp như tạo kết tủa, keo tụ, lắng lọc, oxi hóa, sử dụng năng lượng mặt trời nhưng trong đó phương pháp hấp phụ bằng các loại vật liệu được sử dụng phổ biến nhất. Trong số các vật liệu thì các dạng vật liệu trên nền oxit sắt, oxit nhôm được đánh giá là có hiệu quả cao [5].

Bùn đỏ (red mud) là bùn thải từ quy trình sản xuất nhôm theo công nghệ Bayer có độ kiềm rất cao có thể lên đến 13 và hàm lượng lớn các oxit sắt, nhôm, titan, mangan, silic... được xếp vào loại chất thải nguy hại. Ở Tây Nguyên - Việt Nam mỗi năm đang xả thải ra môi trường 636.720 tấn cần phải có biện pháp xử lý. Hướng xử lý bùn đỏ làm vật liệu hấp phụ asen bởi nó có chứa hàm lượng oxit sắt đến 60% và một số oxit nhôm, oxit silic đã được các nhà khoa học trong nước và quốc tế quan tâm. Như các nghiên cứu của H.Sonner Altundogan và cộng sự hay kết quả nghiên cứu của Vũ Đức Lợi, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam thì bùn đỏ sau khi biến tính có thể hấp phụ tốt với asen [6,7]. Trong bài báo này chúng tôi đã tiến hành xử lý kiềm trong bùn đỏ sau đó tiến hành xử lý nhiệt để thu được vật liệu có khả năng hấp phụ asen. Vật liệu sau khi biến tính được đem đi thử nghiệm trên một số mẫu nước ngầm có nhiễm asen.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo vật liệu

Bùn đỏ Tân Rai được lấy tại hồ chứa bùn thải của nhà máy Alumin Tân Rai, tỉnh Lâm Đồng. Mẫu bùn đỏ ở dạng

khô, được loại bỏ các tạp chất như rễ và lá cây, rác sinh hoạt, đá, sỏi... Bùn đỏ thô được sấy nhẹ ở 50-60°C, nghiền đến cỡ hạt 0,3 mm. Vật liệu được ký hiệu là **RM**.

Bùn đỏ thô (RM) được rửa bằng nước cất 1 lần đến pH 7 (**RMW**) sau đó sấy khô ở 60°C đem nghiền đến cỡ hạt 0,3 mm và xử lý nhiệt ở các nhiệt độ 150°C, 250°C, 350°C, 450°C, 550°C, 650°C, 750°C, 850°C trong 1, 2, 3, 4 giờ.

2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ As (V)

2.2.1. Quy trình thí nghiệm

Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng. Cân 0,5 gam mẫu bùn đỏ biến tính cho vào 50 ml dung dịch As (V) có nồng độ xác định cho từng thí nghiệm và được điều chỉnh về pH thích hợp theo yêu cầu. Hỗn hợp được đưa lên máy lắc với tốc độ lắc 150 v/ph trong thời gian xác định. Sau đó dung dịch được lọc qua giấy lọc bằng xanh và hàm lượng As (V) trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang phổ nguyên tử kỹ thuật hidrua hóa (HG-AAS) trên máy quang phổ AA-7000 Shimadzu. Tiến hành tương tự với mẫu bùn đỏ thô (RM) để đối chứng.

Hiệu suất và dung lượng hấp phụ trên các vật liệu được tính theo công thức:

$$H = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \% \quad q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot 10^{-3}}{m} \text{ (mg/g)}$$

Trong đó:

q: dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g chất hấp phụ)

H: hiệu suất hấp phụ (%)

C_0 : nồng độ As (V) ban đầu (mg/l)

C_e : nồng độ As (V) còn lại sau khi hấp phụ (mg/l)

V: thể tích dung dịch As (V) (ml); m: khối lượng vật liệu (g)

2.2.2. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch As (V) ban đầu tới quá trình hấp phụ trên vật liệu RM, RMW được phân tích dựa trên hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phổ biến là Langmuir (phương trình 1) và Frenlich (phương trình 2):

$$q = q_{\max} \frac{K_L \cdot C_f}{1 + K_L \cdot C_f} \quad \text{hay} \quad \frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_f + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (1)$$

$$q = K_f C_f^{\frac{1}{n}} \quad \text{hay} \quad \lg q = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_f \quad (2)$$

Trong đó:

C_f : nồng độ cân bằng của ion chất hấp phụ (mg/l)

q_{\max} : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)

K_L : hằng số hấp phụ Langmuir

K_f, n : hằng số Frenlich

2.3. Phương pháp nghiên cứu cấu trúc vật liệu

Các mẫu vật liệu biến tính được nghiên cứu đặc điểm hình thái, cấu trúc và so sánh với mẫu bùn đỏ thô chưa biến tính (RM) bằng các phương pháp như phân tích nhiệt,

nhiều xạ tia X (X-Ray), phương pháp hiển vi điện tử quét SEM, phương pháp đẳng nhiệt - hấp phụ (BET).

2.4. Lấy mẫu nước ngầm và khảo sát hấp phụ

2.4.1. Lấy mẫu và bảo quản mẫu nước ngầm

Mẫu nước ngầm được lấy theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6663-11:2011 (ISO 5667-11:2009). Mẫu nước ngầm được lấy tại giếng khoan ở các khu vực thuộc địa bàn thành phố Hà Nội. Mẫu nước ngầm sau khi được lấy lên sử dụng axit HNO₃ 65% điều chỉnh pH = 2-3 để bảo quản rồi đưa về phòng thí nghiệm để phân tích.

Bảng 1. Địa điểm và thời gian lấy mẫu nước ngầm

Mẫu	Địa điểm lấy mẫu	Ngày lấy mẫu	Thời gian lấy mẫu
1	Di Trạch - Hoài Đức	20/03/2015	8h30
2	Văn Tự - Thường Tín	17/03/2015	9h30
3	Phú Xuyên - Hà Nội	19/03/2015	10h40
4	Quất Động - Thường Tín	17/03/2015	11h00
5	Tứ Hiệp - Thanh Trì (1)	18/03/2015	14h15
6	Tứ Hiệp - Thanh Trì (2)	18/03/2015	15h40
7	Đông Anh	21/03/2015	11h20
8	Tự Nhiên - Thường Tín	18/03/2015	10h30
9	Ga Thường Tín	18/03/2015	9h00
10	Cầu Diễn	20/03/2015	10h00

2.4.2. Xử lý mẫu nước và xác định hàm lượng asen trong mẫu nước

Các dung dịch mẫu nước sau khi axit hóa bảo quản, được lọc sơ bộ qua giấy lọc bằng xanh. Phân tích mẫu: Hút Vml mẫu đã lọc qua giấy lọc bằng xanh (pha loãng theo nồng độ asen trong mẫu), cho vào bình tam giác 250ml, thêm 30ml nước cất 2 lần, 10ml HCl 1M, 5ml hỗn hợp KI 3% và axit ascorbic 5%, đun nóng nhẹ ở 50°C trong 15 phút. Để nguội, cho vào bình định mức 100 ml, định mức đến vạch, rồi tiến hành đo theo phương pháp HG-AAS theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6626: 2000 (ISO 11969: 1996).

2.4.3. Khảo sát khả năng hấp phụ tính đối với asen trong mẫu nước ngầm bằng vật liệu bùn đỏ biến tính RMW 350

Chọn vật liệu RMW 350 có khả năng hấp phụ asen tốt nhất. Cân chính xác 1,0g mẫu RMW 350, thêm 100ml mẫu nước ngầm đem lắc trên máy lắc với tốc độ lắc 180 vòng/phút. Sau đó đem lọc qua giấy lọc bằng xanh rồi xác định hàm lượng asen còn lại trong mẫu nước bằng phương pháp quang phổ nguyên tử HG-AAS.

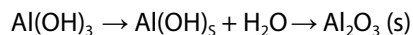
3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích phân tích đặc trưng cấu trúc của vật liệu bùn đỏ rửa nước (RMW)

3.1.1. Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu RMW

Trên giản đồ phân tích nhiệt của vật liệu RMW (hình 1) có xuất hiện 3 đỉnh pic rõ nét ở các nhiệt độ 95,65°C; 315,11°C; 734,08°C nhưng chỉ ở đỉnh 315,11°C; 734,08°C

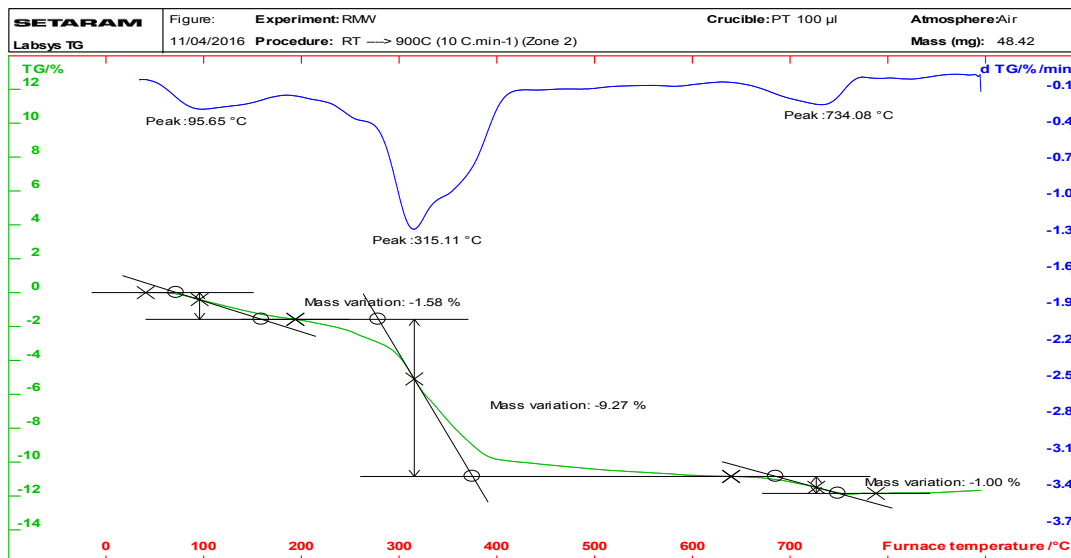
mới xuất hiện sự giảm khối lượng tương ứng là 9,27% và 1%. Như vậy ở các nhiệt độ có sự hao hụt khối lượng chắc chắn sẽ có sự biến đổi thành phần hoặc cấu trúc của vật liệu. Các nhiệt độ này là căn cứ để khảo sát yếu tố nhiệt độ với các mẫu bùn đỏ biến tính.



Sự chuyển hóa này có liên quan đến diện tích bề mặt riêng của vật liệu và khả năng hấp phụ của vật liệu với các cation và anion trong nước [12].

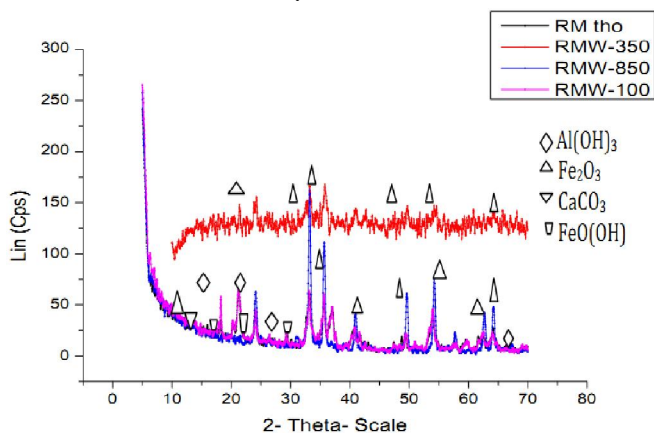
3.1.3. Ảnh chụp SEM của mẫu bùn đỏ biến tính RMW

Kết quả chụp SEM vật liệu RMW ở độ phóng đại 100.000 (hình 3b) cho thấy bề mặt vật liệu xuất hiện những hạt vật chất sắp xếp ngẫu nhiên hay co cụm thành khối lớn hơn so với bùn đỏ thô (hình 3a), điều này rất có lợi cho quá trình hấp phụ các cation và anion. Kích thước hạt khá đồng đều, cỡ khoảng 50 - 60 nm.



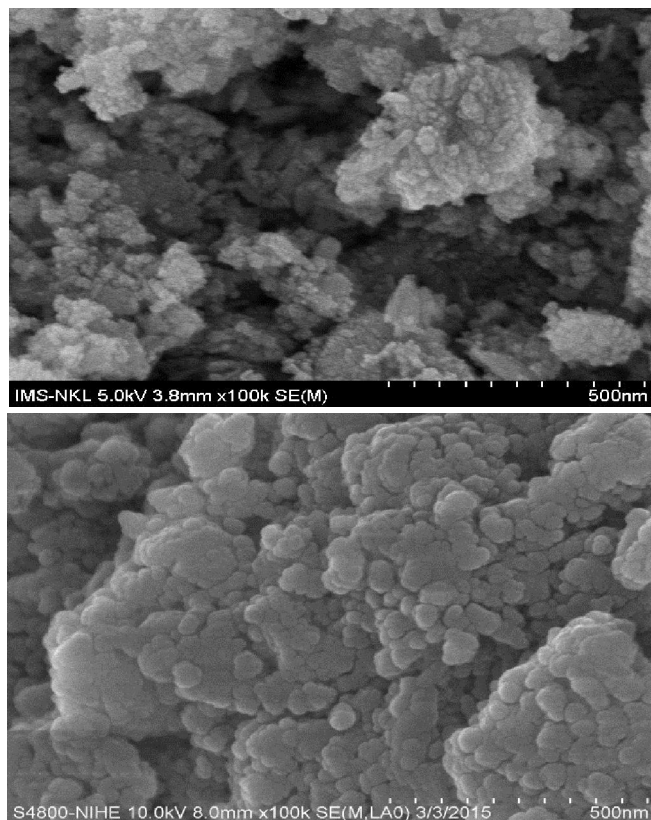
Hình 1. Giảm độ phân tích nhiệt của mẫu bùn đỏ biến tính RMW

3.1.2. Giảm độ nhiễu xạ tia X của bùn đỏ RMW



Hình 2. Giảm độ nhiễu xạ tia X của mẫu bùn đỏ rửa nước (RMW)

Kết quả phân tích X-Ray với mẫu RMW được khảo sát ở các nhiệt độ tương ứng ở nhiệt độ 150°C, 350°C, 850°C có liên quan đến sự hao hụt khối lượng trên vật liệu trên giản đồ phân tích nhiệt. Bùn đỏ RMW khi sấy ở nhiệt độ 150°C thì các dạng tồn tại của oxit kim loại vẫn giống với bùn đỏ thô, chứng tỏ sự hao hụt khối lượng ở đây chỉ là mất nước đơn thuần. Nhưng ở nhiệt độ 350°C và 850°C thì cả hai vật liệu RMW trên phổ đồ chỉ còn thấy xuất hiện duy nhất Fe₂O₃, không thấy sự tồn tại của Al(OH)₃, FeO(OH), hay CaCO₃ nữa. Như vậy đã xảy ra quá trình biến đổi các dạng oxit/hydroxit kim loại [8,9]. Theo các nghiên cứu của Antunes MLP (2012) và Fabiano T. Da Conceicao (2016) thì bùn đỏ khi nung ở nhiệt độ 234°C sẽ xảy ra quá trình Goethit FeO(OH) chuyển thành Fe₂O₃, còn ở nhiệt độ 272°C gibbsit chuyển sang boemit dạng vô định hình theo phản ứng [10, 11]:



Hình 3. Ảnh chụp SEM của mẫu bùn đỏ thô RM (a), bùn đỏ rửa nước RMW (b)

3.1.4. Kết quả đo BET của vật liệu RMW

Để so sánh và giải thích sự thay đổi diện tích bề mặt riêng, các vật liệu RMW 150, RMW 350, RMW 850 được tiến hành đo diện tích bề mặt BET, kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Thành phần oxit/hidroxit kim loại và diện tích bề mặt riêng của các vật liệu

Vật liệu	Nhiệt độ nung (°C)	Dạng tồn tại của các oxit/hidroxit kim loại	Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Kích thước mao quản (nm)
RM thô	60	Hematit (Fe ₂ O ₃), Gibbsite (Al(OH) ₃), Goethit FeO(OH), Canxit (CaCO ₃)	40,71	0,168	16,56
RMW	150	Hematit (Fe ₂ O ₃), Gibbsite (Al(OH) ₃), Goethit FeO(OH)	38,43	0,147	15,39
	350	Hematit (Fe ₂ O ₃), Al ₂ O ₃ vô định hình	76,08	0,232	12,21
	850	Hematit (Fe ₂ O ₃)	18,64	0,071	15,35

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu RMW nung ở nhiệt độ 350°C có diện tích bề mặt riêng lớn nhất. Khi có sự chuyển hóa từ Goethit sang Hematit, hay Gibbsite sang Boemit sẽ làm cho diện tích bề mặt của vật liệu thay đổi, bởi các hạt oxit Fe₂O₃, Al₂O₃ có kích thước hạt nhỏ hơn so với các hạt Goethit và Gibbsite nên diện tích bề mặt của vật liệu sẽ tăng lên [13]. Vật liệu nung ở nhiệt độ 350°C, trên phổ X-Ray chỉ còn xuất hiện duy nhất Hematit, các dạng của oxit nhôm có thể đã chuyển sang vô định hình nên diện tích bề mặt tăng lên đáng kể so với vật liệu nung ở nhiệt độ 150°C và bùn đỏ thô [14]. Nhưng đến nhiệt độ 850°C do ở nhiệt độ cao bề mặt bị thiêu kết, diện tích bề mặt lại giảm đi rất nhiều [10]. Sự thay đổi này có ý nghĩa rất lớn đối với các quá trình hấp phụ.

3.2. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ As(V) của vật liệu RMW

3.2.1. Khảo sát sơ bộ khả năng hấp phụ As(V) của vật liệu RMW ở nhiệt độ, thời gian nung khác nhau

Vật liệu RMW được nung ở nhiệt độ từ 150°C đến 850°C trong thời gian từ 1 đến 4 giờ. Các vật liệu được đem khảo sát hấp phụ với nồng độ ban đầu của As(V) là 1mg/l, pH của dung dịch là 5, thời gian hấp phụ là 180 phút với 0,5g vật liệu mỗi loại. Kết quả khảo sát được thể hiện ở bảng 3.

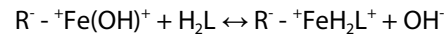
Bảng 3. Kết quả khảo sát hấp phụ sơ bộ As (V) trên vật liệu RMW theo nhiệt độ và thời gian nung

Thời gian nung (giờ)	Nhiệt độ nung (°C)							
	150	250	350	450	550	650	750	850
1	0,084	0,088	0,096	0,094	0,093	0,083	0,078	0,054
2	0,097	0,081	0,099	0,092	0,088	0,078	0,076	0,055
3	0,094	0,096	0,098	0,096	0,095	0,086	0,075	0,053
4	0,040	0,093	0,093	0,092	0,092	0,072	0,071	0,042

Ở vật liệu RMW nung ở 350°C có đặc điểm là ít làm xáo trộn sự tồn tại của các thành phần chính trong vật liệu mà chỉ rửa trôi một số thành phần tan theo nước. Thêm nữa oxit nhôm, oxit sắt do yếu tố nhiệt độ đã biến đổi dạng tồn

tại làm tăng diện tích bề mặt rất nhiều so với bùn đỏ thô, làm tăng hoạt tính hấp phụ của bùn đỏ nên ở vật liệu này có dung lượng hấp phụ cao nhất.

* Cơ chế hấp phụ đối với As(V) có thể giải thích như sau: ở giá trị pH thấp (<7), bề mặt của oxit nhôm và sắt đều có hiệu ứng điện tích dương nên rất thuận lợi cho quá trình hấp phụ với các anion bằng tương tác tĩnh điện [15].



Trong đó, R⁻ + FeH₂L⁺ là bề mặt vật liệu, L các phối tử mang điện tích âm như anion asenat H₂AsO₄⁻. Đối với quá trình hấp phụ asen thì các dạng oxit/hidroxit sắt có khả năng hấp phụ cao hơn so với oxit/hydroxit nhôm.

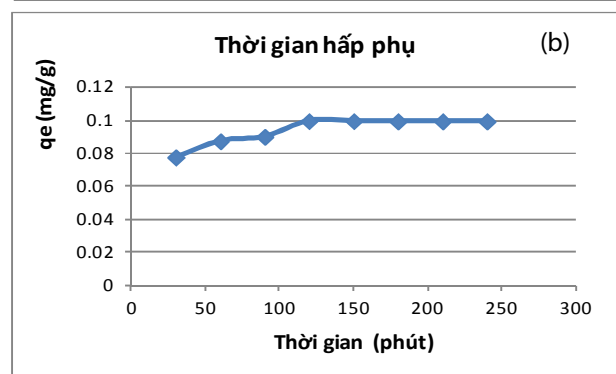
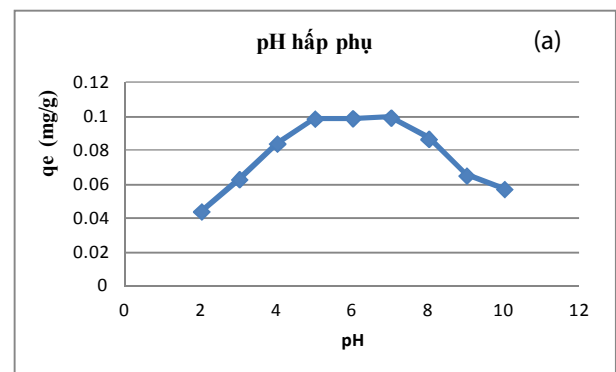
Như vậy vật liệu bùn đỏ rửa nước được nung ở 350°C trong 2 giờ có giá trị hấp phụ As(V) cao nhất (giá trị q_e là 0,099 mg/g) được lựa chọn để khảo sát các bước tiếp theo.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH hấp phụ

Dung dịch hấp phụ được điều chỉnh pH bằng NaOH hay HCl 1M. Với quá trình As(V) pH khảo sát trong khoảng từ 2-10, lượng vật liệu hấp phụ được lựa chọn là RMW 350 (vật liệu rửa nước nung ở nhiệt độ 350°C) là 0,5g, thể tích dung dịch hấp phụ là 50ml, thời gian hấp phụ là 180 phút. Kết quả được thể hiện ở hình 4a.

Với quá trình hấp phụ As(V) thì dung lượng hấp phụ đạt giá trị cao nhất trong khoảng pH từ 5-7, ở giá trị pH này As(V) tồn tại chủ yếu ở các dạng H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ là những anion dễ bị hấp phụ trên bề mặt của bùn đỏ bởi tương tác tĩnh điện.

3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian cân bằng hấp phụ

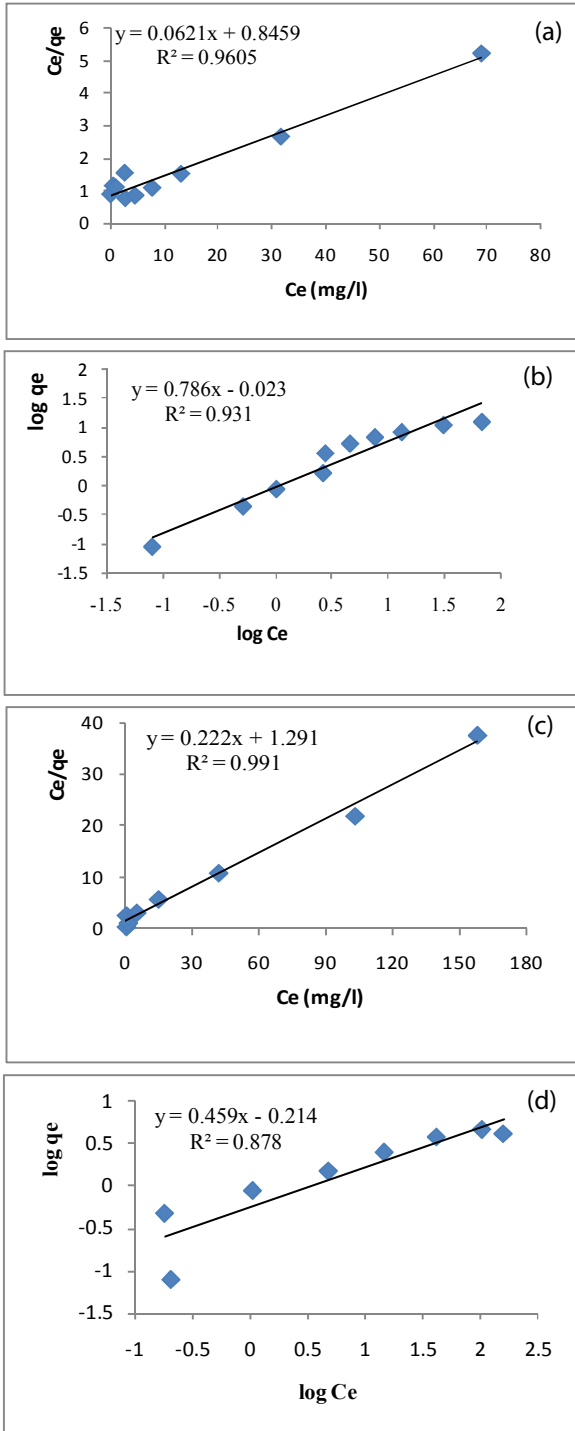


Hình 4. Ảnh hưởng của pH (a) và thời gian cân bằng hấp phụ (b)

Thời gian tiếp xúc giữa hai pha được khảo sát từ 30 đến 240 phút đối với As(V). Các điều kiện nồng độ, thể tích dung dịch hấp phụ, pH dung dịch lựa chọn theo kết quả khảo sát ở mục 3.2.2. Kết quả được thể hiện ở hình 4b.

Qua khảo sát thực nghiệm cho thấy thời gian quá trình hấp phụ đạt cân bằng là 120 phút.

3.2.4. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ As(V) của vật liệu RMW 350



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich của vật liệu RMW 350 (a),(b) của vật liệu RM (c),(d) đối với dung dịch As(V)

Bảng 4. Thông số của mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich khi hấp phụ As(V) với bùn đỏ RMW 350 và bùn đỏ thô (RM)

Vật liệu	Đẳng nhiệt Langmuir			Đẳng nhiệt Freundlich		
	q _{max} (mg/g)	K _L	R ²	n	K _F	R ²
Bùn đỏ RMW 350	16,10	0,073	0,960	1,27	0,948	0,931
Bùn đỏ thô	4,50	0,172	0,991	2,178	0,611	0,878

Để đánh giá khả năng hấp phụ của bùn đỏ rửa nước RMW 350, thực nghiệm được tiến hành khảo sát trên hai mô hình đẳng nhiệt là Langmuir và Freundlich ở cùng điều kiện hấp phụ As(V) trên các vật liệu RMW 350 và bùn đỏ thô RM chưa xử lý. Điều kiện hấp phụ là: pH = 5, thời gian tiếp xúc là 120 phút, nồng độ As(V) từ 1mg/l đến 200mg/l trong nước cất 2 lần với thể tích dung dịch là 50ml, lượng vật liệu cố định là 0,5g.

Quá trình hấp phụ As(V) vật liệu RMW 350 phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir hơn là mô hình Freundlich. Các giá trị dung lượng hấp phụ cho thấy vật liệu bùn đỏ đã xử lý bằng phương pháp rửa nước đến pH = 7, nung ở 350°C (RMW 350) đạt 16,10mg/g cao hơn rất nhiều lần so với bùn đỏ thô (RM). Điều này chứng tỏ khi xử lý bằng cách rửa nước, một số thành phần không có lợi đã được loại bỏ, rồi sau khi nung đã xảy ra sự chuyển dạng của các oxit kim loại như sắt, nhôm như đã trình bày ở trên và đặc biệt độ kiềm cao của bùn đỏ thô đã được loại bỏ, điều này sẽ có lợi cho các quá trình hấp phụ As(V) cũng như các anion ở điều kiện pH thấp.

3.3. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu RMW 350 với mẫu nước ngầm

Các mẫu nước ngầm lấy trên địa bàn thành phố Hà Nội như Di Trạch (Hoài Đức), Cầu Diễn, Đông Anh, Thanh Trì, Thường Tín và bảo quản mẫu theo tiêu chuẩn TCVN 6663-11:2011 (ISO 5667-11:2009). Mẫu nước được xác định hàm lượng arsen trước khi hấp phụ theo phương pháp quang phổ nguyên tử AAS-HVG.

Từ các kết quả phân tích cho thấy tất cả các mẫu nước ngầm được chọn đều có hàm lượng arsen vượt quá tiêu chuẩn cho phép, đặc biệt có những mẫu nước như ở Đông Anh, Thanh Trì vượt rất nhiều lần tiêu chuẩn ở cả 2 cấp độ là QCVN:01/2009-BYT (dùng cho nước ăn uống) và QCVN:02/2009-BYT (dùng cho sinh hoạt), chất lượng nước ở đây thực sự ảnh hưởng đến sức khỏe cho người dân.

Bảng 5. Kết quả hấp phụ arsen trong một số mẫu nước trên địa bàn thành phố Hà Nội trên vật liệu RMW 350

Mẫu	Địa điểm	Nồng độ C ₀ (µg/l)	Đánh giá với QCVN 2009/BYT		C _e (µg/l)
			QCVN:01 ≤0,01mg/l (<10 µg/l)	QCVN:02 ≤0,05mg/l (<50 µg/l)	
1	Di Trạch - Hoài Đức	496,19	>49 lần	>10 lần	< 0,1
2	Văn Tự - Thường Tín	50,79	> 5 lần	Đạt	< 0,1
3	Phú Xuyên - Hà Nội	568,0	> 56,8 lần	>11 lần	< 0,1

4	Quất Động - Thường Tín	74,82	>7,5 lần	> 0,25 lần	< 0,1
5	Tứ Hiệp - Thanh Trì (1)	799,18	> 80 lần	>16 lần	< 0,1
6	Tứ Hiệp - Thanh Trì (2)	1477,7	>147,7 lần	>30 lần	< 0,1
7	Đông Anh	971,30	> 97 lần	>19 lần	< 0,1
8	Tự Nhiên - Thường Tín	425,85	>43 lần	>8,5 lần	< 0,1
9	Ga Thường Tín	344,32	>34 lần	>7 lần	< 0,1
10	Cầu Diễn	245,60	> 25 lần	>5 lần	< 0,1

Thực nghiệm được tiến hành với 1,0g vật liệu RMW 350, vật liệu được đưa vào bình tam giác 250ml đã chứa sẵn 100ml mẫu nước ngầm (có nồng độ asen ban đầu là C_0). Tiến hành hấp phụ trong thời gian 120 phút trên máy lắc với tốc độ 200 vòng/phút. Sau đó lọc qua giấy lọc bằng xanh, dung dịch lọc đem đi xác định hàm lượng asen sau khi hấp phụ (C_e).

Qua khảo sát thì quá trình hấp phụ asen của vật liệu RMW 350 trên các mẫu nước ngầm đều cho kết quả cao, các mẫu nước sau khi hấp phụ đều có nồng độ asen nhỏ hơn rất nhiều so với tiêu chuẩn cho phép, khả năng hấp phụ của vật liệu nằm trong giới hạn q_{max} đã khảo sát ở trên. Mặc dù trong nước có thể còn chứa rất nhiều các anion và cation khác có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu nhưng kết quả cho thấy vật liệu hoàn toàn có thể được ứng dụng rất tốt đối với mẫu nước ngầm có ô nhiễm asen.

4. KẾT LUẬN

Bùn đỏ Tân Rai, Tây Nguyên được xử lý bằng cách rửa nước đến pH = 7 sau đó được xử lý nhiệt ở 350°C (RMW 350) có khả năng hấp phụ cao đối với As(V), dung lượng hấp phụ q_{max} theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir đạt 16,10 mg/g. Vật liệu với những ưu điểm về phương pháp xử lý đó là rửa kiềm bằng nước, giảm tối đa lượng hóa chất đưa thêm vào thực sự rất hiệu quả cho việc loại bỏ asen trong các mẫu nước ngầm ô nhiễm. Từ một chất thải nguy hại, bùn đỏ Tây Nguyên đã được xử lý thành vật liệu hấp phụ, thân thiện với môi trường thực sự có ý nghĩa thực tiễn rất cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Philip L. Williams, Ph.D, Robert C. James, Ph.D, Stephen M. Roberts, Ph.D, 2000. *Principles of Toxicology Environmental and Industrial Application*. John Wiley and Sons, Inc.
- [2]. A.H.Smith, P.A. Lopipero, M.N.Bates, C.M. Steinmaus, 2002. *Arsenic epidemiology and drinking water standards*. Science.296(21), 2145-2146.
- [3]. D.K.Nordstrom, 2012. *Worldwide occurrences of arsenic in ground water*. Science.296, 2143-2145.
- [4]. Phạm Thị Kim Trang, Berg M, Nguyễn Thị Minh Huệ, Vi Thị Mai Lan, Bùi Hùng Nhật, Phạm Thị Đậu, Trần Thị Hào, Nguyễn Văn Mùi, Phạm Hùng Việt, 2005. *Nhiễm độc lâu dài asen do dùng nước giếng khoan tại một số khu vực thuộc đồng bằng sông Hồng và sông Mê Kông*. Tạp chí Y học thực hành, 9(519), 14-17.
- [5]. Dion E.Gile, Mamata Mohapatra, Touma B.Issa, Shashi Anand, Pritam Singh, 2011. *Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water*. Journal of Environmental Management, 3011-3022.

[6]. H. Sonner Altundogan, Sema Altundogan Fikret Tumen, Memmune Bildik, 2009. *Arsenic adsorption from aqueous solution by activated red mud*. Waste Management. 22(3), 357-363.

[7]. Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Thị Vân, 2015. *Nghiên cứu chế tạo vật liệu xử lý asen từ bùn đỏ biến tính*. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 20. 140-151.

[8]. Fumihiko Ogata and Naohito Kawasaki, 2006. *Structure Transformation of Gibbsite by Calcination*. Journal of Surface Science and Nanotechnology, 4. 267-269.

[9]. Rodney Tettenhorst and Douglas A. Hofmann, 1980. *Crystal chemistry of Boehmite*. Clays and Clay Minerals, 28(5). 373-380.

[10]. Antunes MLP, Couperthwaite SJ, Conceicao FT, Jesus CPC, Kiyohara PK, Coelho ACV, Frost RL, 2012. *Red mud from Brazil: thermal behavior and physical properties*. Ind Eng Chem Res, 51.775-779.

[11]. Fabiano T.da Conceicao, Beatriz C.Pichinelli, Mariana S.G. Silva, 2016. *Cu (II) adsorption from aqueous solution using red mud activated by chemical and thermal treatment*. Environ Earth Sci, 75 (362). 2-7

[12]. F.Grannados-Correa, J.Jimenez-Becenril, 2009. *Chromium (IV) adsorption on boehmite*. Journal of Hazardous Materials, 162.1178-1184.

[13]. Jonh van Leeuwen, Robert C.Brown, Timothy Ellis, Shihwu Sung, Roy R.Gu, 2005. *The adsorption of arsenic (V) by iron (Fe₂O₃) and aluminum (Al₂O₃) oxide*. Iowa State University.

[14]. Takashi Shirai, Ch. Ishizaki and K.Ishizaki, 2001. *Effect of manufacture process on water surface adsorption of high purity α -Al₂O₃ powders*. Interceram, 50(3). 176-181.

[15]. J.G.Hering, P.Chen, J.A.Wilkie, M. Elimelech, 1997. *Arsenic removal from drinking water during coagulation*. Journal Environmental Engineering, 123.800-807.