

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO SẮT TỪ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) TỪ Bùn ĐỎ TÂY NGUYÊN, BƯỚC ĐẦU ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU XỬ LÝ Cr(VI) TRONG NƯỚC THẢI MẠ

STUDY ON THE SYNTHESIS OF  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NANO MATERIAL FROM TAY NGUYEN REDMUD, TEST THEIR ADSORPTION OF Cr(VI) IN PLATING WASTE WATER

Trương Anh Thư<sup>1</sup>, Chu Quý Thương<sup>1</sup>,  
Phạm Thị Mai Hương<sup>2,\*</sup>

## TÓM TẮT

Bùn đỏ là bã thải của quá trình sản xuất nhôm từ quặng bauxit, theo phương pháp Bayer. Thành phần chính của bùn đỏ gồm:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,... và một lượng lớn xút dư. Đây là lý do tại sao bùn đỏ đang là mối nguy hại lớn đối với môi trường hiện nay, bởi thành phần gồm các chất khó phân hủy, pH cao (11-13)[1]. Trên thế giới đã có nhiều công trình nghiên cứu tái chế sử dụng bùn đỏ làm vật liệu hấp phụ kim loại nặng để giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Công nghiệp mạ ngày càng phát triển, nguồn nước thải chưa được xử lý triệt để đã thải ra môi trường gây nên ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng đến sự phát triển của các loài thủy sinh quanh khu vực nghiêm trọng. Thành phần chính của nước thải mạ chủ yếu là các kim loại nặng như: As, Pb, Ni, Cr(VI),... vì vậy phải xử lý nước thải trước khi thải ra môi trường. Dựa trên các vấn đề trên, mục tiêu nghiên cứu là tái chế bùn đỏ làm vật liệu hấp phụ Cr(VI) trong nước thải mạ.

**Từ khóa:** Bùn đỏ Tây Nguyên, oxit sắt từ, hấp phụ Cr(VI).

## ABSTRACT

Red mud is the residue of aluminum production from bauxite ore, according to the Bayer method. The main components of red mud are  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,... and a large amount of excess caustic soda. This is why red mud is a major threat to the current environment, because of its composition of persistent substances, high pH (11-13). In the world there have been many research projects on recycling using red mud as heavy metal adsorbent to minimize environmental pollution. The galvanizing industry is developing, the untreated waste water has been discharged into the environment, causing environmental pollution and affecting the development of aquatic species around serious areas. The main components of wastewater are mainly heavy metals such as As, Pb, Ni, Cr(VI),... so waste water must be treated before being discharged into the environment. Based on the above issues, the research objective is to recycle red mud as Cr(VI) adsorbent in plating wastewater.

**Keywords:** Tay Nguyen red mud, ferromagnetic oxides, adsorption Cr(VI).

<sup>1</sup>Lớp Hóa 3 - K11, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

\*Email: phamthimaihuong76@yahoo.com.vn

## 1. MỞ ĐẦU

Bùn đỏ là bã thải của quá trình sản xuất nhôm từ quặng bauxit theo phương pháp Bayer. Theo thống kê của tập đoàn than và khoáng sản Việt Nam cho biết, mỗi năm cứ sản xuất được khoảng 7 triệu tấn nhôm thì sẽ thải ra ngoài môi trường khoảng 10 triệu tấn bùn đỏ. Trong bùn đỏ có độ pH cao (11-13) và các oxit kim loại như:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,... do đó bùn đỏ đang là mối nguy hại rất lớn đối với môi trường và sức khỏe con người. Đã có nhiều công trình nghiên cứu xử lý bùn đỏ như: trung hòa bùn đỏ, xử lý bùn đỏ bằng cách thu hồi các nguyên tố có giá trị, xử lý bùn đỏ làm vật liệu hấp phụ. Trong nhiều hướng ứng dụng xử lý bùn đỏ, khả năng tái sử dụng làm vật liệu hấp phụ xử lý nước đang được các nhà khoa học quan tâm.

Crom(VI) là một trong những chất ô nhiễm có độc tính rất cao có trong môi trường nước. Cr(VI) thường có trong nước thải của các ngành công nghiệp phổ biến như: luyện kim, mạ điện, dệt nhuộm,... ảnh hưởng đến chất lượng nước, môi trường sinh thái, sức khỏe con người. Theo QCVN 24:2009/BTNMT, nồng độ Cr(VI) được thải ra môi trường là 0,05 - 1 mg/l. Một vài nghiên cứu chỉ ra phương pháp xử lý nước thải xi mạ như: phương pháp kết tủa, phương pháp trao đổi ion, phương pháp sinh học, phương pháp điện hóa, phương pháp hấp phụ. Vì trong thành phần của bùn đỏ chứa nhiều oxit kim loại có khả năng hấp phụ cao đối với Pb, Cr,... nên chúng đã được nghiên cứu nhiều theo hướng sử dụng làm vật liệu hấp phụ như các nghiên cứu trước của các nhà khoa học.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng vật liệu nano sắt từ chế tạo từ bùn đỏ Tân Rai để hấp phụ Cr(VI) trong nước thải xi mạ.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Chế tạo vật liệu

Trong nghiên cứu này, bùn đỏ được lấy tại nhà máy Alumin Tân Rai (pH = 11 - 13) sau đó được rửa với nước về pH = 7, kí hiệu là RM7.

Trong điều kiện khí trơ, sử dụng mẫu RM7 sau đó axit hóa bằng dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M tỷ lệ (dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M/ bùn đỏ) là 150ml/10g, khuấy đều rồi để trong 3 ngày. Lọc thu lấy dịch lọc, thêm 2,4g FeCl<sub>2</sub>. 4H<sub>2</sub>O và 50ml NaOH sau đó sục khí N<sub>2</sub> ở nhiệt độ là 80°C liên tục trong khoảng 1 giờ cho đến khi xuất hiện các kết tủa đen ổn định. Sử dụng nam châm thu lấy kết tủa đen rồi lọc rửa đến khi pH = 7, sau đó rửa lại bằng cồn rồi sấy nhẹ ở 65°C, bảo quản vật liệu trong túi zip.

**2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Crom (VI)**

Cân 0,2gam mẫu bùn đỏ biến tính cho vào 20ml dung dịch Cr(VI) 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 150v/ph trong thời gian xác định. Tiến hành lọc hỗn hợp qua giấy lọc băng xanh. Hàm lượng Cr(VI) trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang phổ trắc quang trên máy quang phổ GENESYS 10S UV-Vis, 6-/1-cell -TECHLAB. Tiến hành tương tự với mẫu bùn đỏ thô (RM thô) để đối chứng.

Khả năng hấp phụ được đánh giá thông qua giá trị hiệu suất H (%) và dung lượng hấp phụ q (mg/g) tính theo công thức sau:

$$H = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot 10^{-3}}{m} \quad (2)$$

Trong đó:

q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g);

H là hiệu suất hấp phụ (%);

C<sub>0</sub> là nồng độ Cr (VI) ban đầu (mg/l);

C<sub>e</sub> là nồng độ Cr(VI) tại thời điểm hấp phụ đạt cân bằng (mg/l);

V là thể tích dung dịch Cr(VI) (ml);

m là khối lượng chất hấp phụ (g).

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được phân tích dựa trên mô hình Langmuir, từ đó xác định được dung lượng hấp phụ cực đại.

$$q = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Trong đó:

q: dung lượng hấp phụ cân bằng của chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ (mg/g).

C<sub>e</sub>: nồng độ cân bằng của ion chất bị hấp phụ (mg/l).

q<sub>max</sub>: dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g).

K<sub>L</sub>: hằng số hấp phụ Langmuir (l/mg).

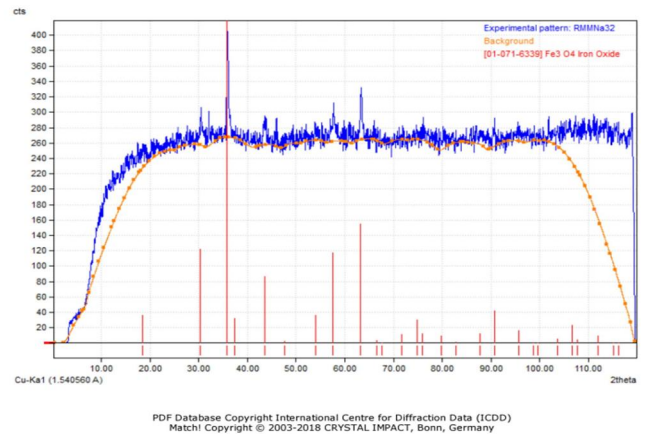
**2.3. Nghiên cứu tính chất của vật liệu**

Các mẫu vật liệu chế tạo được nghiên cứu đặc điểm hình thái, cấu trúc và so sánh với mẫu bùn đỏ thô chưa chế tạo (RM thô) bằng các phương pháp như phân tích nhiệt, nhiễu xạ tia X (X-Ray), tán xạ năng lượng EDX, phương pháp hiển vi điện tử quét SEM, phương pháp đẳng nhiệt - hấp phụ (BET).

**3. KẾT QUẢ THẢO LUẬN**

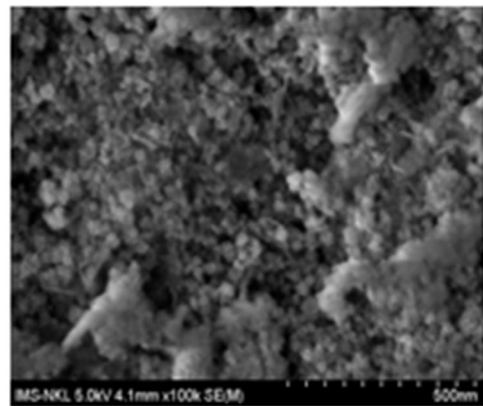
**3.1. Phân tích đặc trưng cấu trúc vật liệu**

Thành phần, cấu trúc mẫu sắt từ chế tạo được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia Ronghen (XRD - XRay Powder Diffraction), phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), phương pháp hấp phụ đa lớp BET và được trình bày ở các hình 1, 2 và 3.

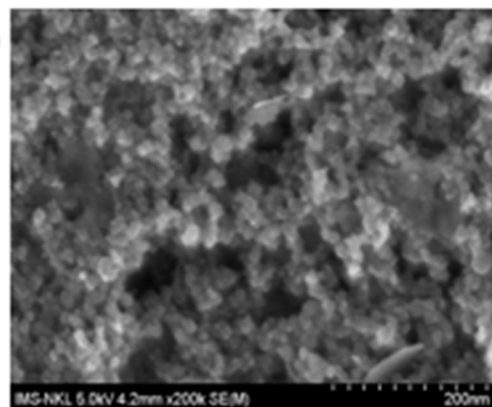


Hình 1. Kết quả chụp XRAY mẫu vật liệu nano sắt từ từ bùn đỏ

Trên giản đồ nhiễu xạ tia X, xuất hiện nhiều đỉnh pic của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và có cường độ cao.

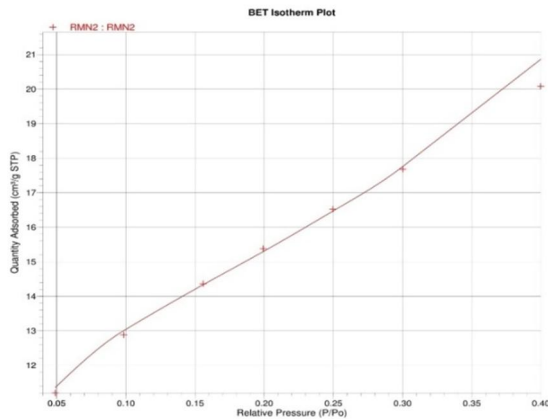


a)



b)

Hình 2. Ảnh chụp SEM của vật liệu tại độ phóng đại 100.000 lần (a), 200.000 lần (b)



Hình 3. Đồ thị kết quả chụp BET của vật liệu

Các kết quả trên cho thấy mẫu vật liệu chế tạo có thành phần Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với bề mặt vật liệu xốp, các hạt vật liệu có kích thước cỡ nanomet và khá đồng đều, kết quả diện tích bề mặt đo được là 55,2375m<sup>2</sup>/g. Với kết quả đo này, ta thấy diện tích bề mặt khá lớn nên có thể sử dụng làm vật liệu hấp phụ.

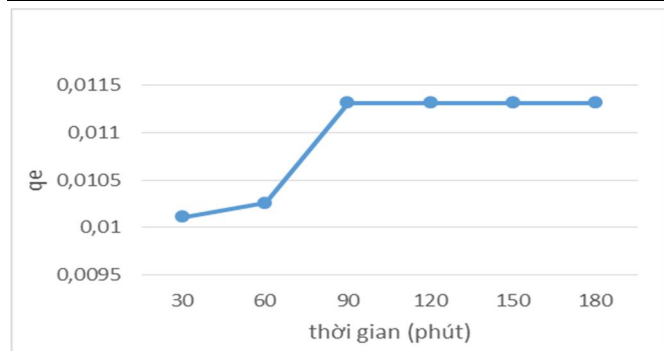
**3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Crom(VI)**

**3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ**

Cân 0,2g vật liệu RMN2 vào bình tam giác 250mL, hút 20ml K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> có nồng độ 15mg/L. Tiến hành lắc trong khoảng thời gian 30, 60, 90, 120, 150, 180 phút. Kết quả thu được như bảng 1.

Bảng 1. Kết quả ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Thời gian (phút)	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)
30	15	0,0214	0,01011
60		0,0199	0,01026
90		0,0094	0,01131
120		0,0094	0,01131
150		0,0094	0,01131
180		0,0094	0,01131



Hình 4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ RMN2

Từ hình 4 cho thấy, tại thời gian 90 phút thì giá trị q<sub>e</sub> thu được ổn định và cao nhất, q<sub>e</sub> đạt 0,01131 nên chọn thời gian tối ưu để vật liệu hấp phụ được là 90 phút. Khả năng hấp phụ của vật liệu tăng lên là do khi thời gian tăng lên thì

các ion đi vào các mao quản của vật liệu hấp phụ nhiều hơn, do đó hiệu suất hấp phụ và tải trọng hấp phụ tăng lên. Khi đã đạt cân bằng hấp phụ thì các ion đã đi vào tối đa nên dù thời gian lắc có tăng lên nhưng khả năng hấp phụ cũng không tăng lên đáng kể.

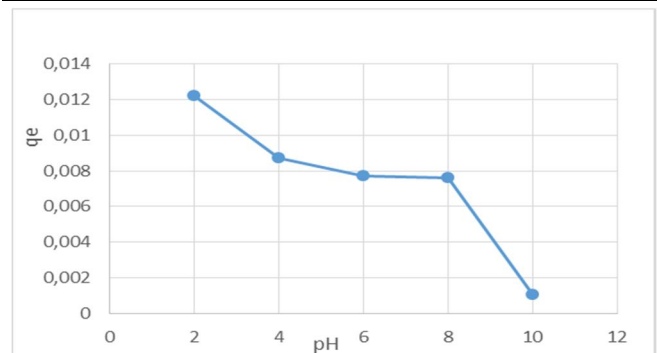
**3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ**

Cân 0,2g vật liệu RMN2 vào bình tam giác 250mL, hút 20ml K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> có nồng độ 15mg/L. Điều chỉnh pH lần lượt ở 2, 4, 6, 8, 10. Tiến hành lắc trong khoảng thời gian 90 phút.

Kết quả thu được trong bảng 2 và hình 5.

Bảng 2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

pH	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)
2	15	0,0003	0,01222
4		0,0354	0,00871
6		0,0456	0,00769
8		0,0465	0,00760
10		0,112	0,00105



Hình 5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH

Sự hấp phụ Crom của vật liệu phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch. Dựa vào các kết quả thực nghiệm ta thấy khi pH tăng lên thì khả năng hấp phụ tăng giảm xuống.

Điều này được giải thích là do trong môi trường axit mạnh (pH thấp) khả năng hấp phụ tốt nhưng môi trường axit mạnh đã phá hủy cấu trúc của vật liệu nên dung dịch sau hấp phụ bị đục. Đến giá trị pH = 6 - 8 thì quá trình hấp phụ được tốt nhất, vật liệu được đảm bảo trạng thái và cấu trúc. Do vậy, giá trị pH trong khoảng 6 - 8 được lựa chọn để thực hiện các bước khảo sát tiếp theo.

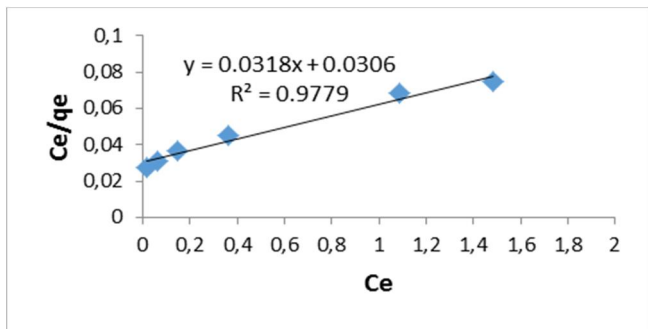
**3.2.3. Khảo sát tải trọng hấp phụ theo phương pháp đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich**

Cân 0,2g vật liệu RMN2 vào bình tam giác 250mL, hút 20ml K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> có nồng độ lần lượt là 1mg/L, 5mg/L, 20mg/L, 40mg/L, 80mg/L, 160mg/L, 200mg/L. Điều chỉnh pH = 6. Tiến hành lắc trong khoảng thời gian 90 phút. Kết quả thu được trong bảng 3 và hình 6, 7.

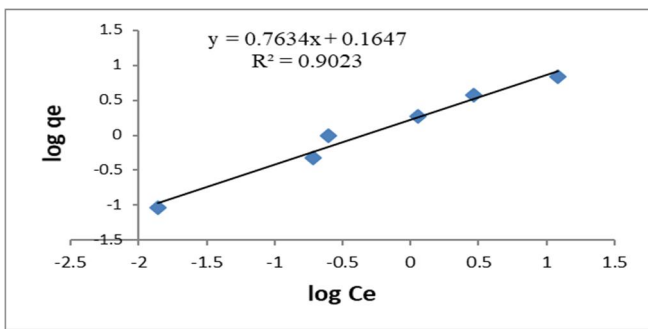
Bảng 3. Kết quả khảo sát hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

Thời gian hấp phụ (phút)	pH	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	Log C <sub>e</sub>	Log q <sub>e</sub>
90	6	5	0,0139	0,4986	0,0278	-1,154	-1,031
90	6	20	0,0622	1,9938	0,0312	-0,0622	-0,318

90	6	40	0,1467	3,9853	0,0368	0,1467	-0,01
90	6	80	0,3595	7,9641	0,0451	0,3595	0,275
90	6	160	1,0854	15,8915	0,0683	1,0854	0,569
90	6	200	1,4854	19,8515	0,0748	1,4854	0,832



Hình 6. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



Hình 7. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Kết quả trên đã cho ta thấy đại lượng hấp phụ  $C_e/q_e$  của  $Cr^{6+}$  tăng dần theo chiều tăng dần theo chiều tăng nồng độ của ion kim loại và sự hấp phụ của  $Cr^{6+}$  trên vật liệu hấp phụ đã chế tạo phù hợp với mô hình Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir đạt  $q_{max} = \frac{1}{0,0318} = 31,44\text{mg/g}$ .

**3.2.4. Khảo sát khả năng hấp thụ mẫu nước thải mạ trên vật liệu tổng hợp**

Cân 0,3g vật liệu RMN2 cho vào bình tam giác vào bình tam giác 250ml, hút 100ml dung dịch mẫu nước thải crom (VI). Điều chỉnh pH về pH = 6, tiến hành lắc trong khoảng thời gian là 90 phút.

Dựa vào kết quả thực nghiệm thu được ta thấy nồng độ Crom(VI) trước hấp phụ khá cao (6,1578) tuy nhiên sau khi hấp phụ thì nồng độ giảm xuống rất thấp (<0), chứng tỏ vật liệu đã hấp phụ được hết Crom (VI) trong mẫu nước thải xi mạ. Vật liệu có thể ứng dụng trong thực tế để xử lý Crom(VI) trong nước thải xi mạ trước khi thải ra môi trường (theo QCVN 24:2009/BTNMT).

**4. KẾT LUẬN**

Chế tạo vật liệu nano compozit sắt từ từ bùn đỏ Tây Nguyên bằng phương pháp đồng kết tủa trong điều kiện thường và điều kiện khí trơ cho kết quả phân tích XRAY khẳng định hàm lượng chính của vật liệu là sắt từ. Kết quả phân tích SEM cho thấy vật liệu có độ xốp cao, các hạt vật liệu có kích thước nhỏ cỡ nanomet và khá đồng đều, kết

quả chụp BET cho thấy diện tích bề mặt lớn, có khả năng hấp phụ cao.

Khả năng xử lý ion Cr(VI) của vật liệu chế tạo được cao hơn hẳn so với bùn đỏ nguyên khai. Quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi ở pH = 6 - 8, thời gian hấp phụ nhanh (90 phút) và tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại đạt được là 31,44mg/g.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1]. Phạm Thị Mai Hương, 2017. *Nghiên cứu xử lý bùn đỏ làm vật liệu hấp phụ cation và anion độc hại trong nước*. Luận án tiến sĩ tại trường Đại học Khoa học tự nhiên - ĐHQGHN.
- [2]. Đinh Thị Huyền Nhung, 2012. *Nghiên cứu hiệu quả và đề xuất giải pháp công nghệ xử lý nước thải chứa crom bằng phương pháp hóa học tại Công ty Trách nhiệm Hữu hạn Tae Yang Việt Nam*. Luận văn Thạc sĩ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.
- [3]. Đông Thu Vân, 2010. *Nghiên cứu công nghệ xử lý nước thải công nghiệp mạ điện tại cụm công nghiệp Phùng, Hà Nội*. Luận văn thạc sĩ, Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học quốc gia Hà Nội.
- [4]. Lê Thị Thùy Linh, 2013. *Nghiên cứu sử dụng bùn đỏ làm vật liệu xử lý Florua trong nước ăn uống và sinh hoạt*. Luận văn Thạc sĩ Khoa học, trường Đại học Khoa học tự nhiên - ĐHQGHN.
- [5]. Nguyễn Thị Hà và cộng sự, 2007. *Nghiên cứu khả năng hấp thụ một số kim loại nặng ( $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) trong nước của nấm men *Saccharomyces cerevisiae**. Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, tr.99-106.
- [6]. Nguyễn Thị Thanh Thảo, Vũ Huyền Trân, Nguyễn Văn Chánh. *Tận dụng phế thải bùn đỏ từ quặng Bauxit để sản xuất gạch đất sét nung ở nhiệt độ thấp*. Bộ môn Vật liệu xây dựng, Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh.
- [7]. Nguyễn Trung Minh, 2011. *Hạt vật liệu chế tạo từ bùn đỏ Bauxit Bảo Lộc và định hướng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm nước thải*. Tạp chí các khoa học về Trái đất, T33(2), tr.231 - 237.
- [8]. Trần Mạnh Hùng, 2012. *Nghiên cứu thành phần, tính chất của bùn đỏ và định hướng ứng dụng trong lĩnh vực môi trường*. Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên - ĐHQGHN.
- [9]. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga, 1999. *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*. Nhà xuất bản KH&KT.
- [10]. Trần Văn Thắng, 1996. *Mô hình hoá và tối ưu hoá quá trình công nghệ khử Crom (IV) trong xử lý nước thải công nghiệp mạ điện*. Luận án Tiến sĩ, Hà Nội.
- [11]. Li Xiao-bin, Xiao Wei, Liu Wei, Liu Giu-hua, Peng Zhi-hong, Zhou Qui-sheng, Qui Tian-gui, 2009. *Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction*. Trans. Nonferrous Met.Soc.
- [12]. Piero M.Armenante. *Precipitation of heavy metals from wastewaters*. New Jersey Institute of Technology, University Heights Newark.
- [13]. Quiang Liu, Ruirui.Xin, Cheng Cheng.Li, Chunlixu, JunYang, 2012. *Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production*. Journal of Environmental Science.
- [14]. P.E Tsakiridis, S.Agatzi-Leonardou, P.Oustadakis, 2004. *Red mud addition in raw meal for the production of Portland cement clinker*. Journal of hazardous Materials.
- [15]. Vladimir Cablik, 2007. *Characterization and applications of redmud from bauxite processing*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi.
- [16]. Yunus Cengeloglu, Ali Tor, Mustafa Ersoz, Glusin Arslan, 2006. *Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud*. Separation and Purification Technology.