

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit

Phương Thảo^{1*}, Công Tiến Dũng², Trần Thị Kim Phượng¹

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Mỏ Địa chất Hà Nội, Việt Nam

Đến Tòa soạn 23-8-2018; Chấp nhận đăng 30-10-2018

Abstract

The adsorption of fluoride from aqueous solution onto activated carbon impregnated hydroxyapatite (HAp/AC) was studied in this paper. Batch adsorption experiments were conducted to evaluate the effect of contact time, pH value, fluoride concentration and presence of interfering ions on fluoride adsorption process. The HAp/AC possessed good ability to fluoride adsorption. The equilibrium adsorption time was fast, it reached a steady state after 2 hours. The adsorption process was favorable in a wide range of pH value from acid to neutral. Bicarbonate and chloride showed negligible influence on fluoride adsorption capacity. The adsorbent has the ability to simultaneously absorb phosphate ion.

Keywords. Fluoride adsorption, hydroxyapatite, impregnated activated carbon, effect factors.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Theo tiêu chuẩn Việt Nam hàm lượng cho phép của florua trong nước ăn uống phải đạt dưới 1,5 mg/L.^[1] Tuy nhiên, trong nước ngầm ở một số tỉnh miền Trung - Việt Nam, hàm lượng florua đang trong tình trạng đáng báo động. Trong các mẫu nước ngầm tại Bình Định, hàm lượng florua đo được là 8 mg/l và được chỉ ra là nguyên nhân chính khiến nhiều người dân ở địa phương này có biểu hiện về các bệnh răng và xương khớp. Hàm lượng florua trong nguồn nước giếng đào tại Ninh Xuân, Khánh Hòa đo được phổ biến từ 3~14 ppm.^[2] Nồng độ florua tại hai xã Phước Hà và Nhị Hà thuộc tỉnh Ninh Thuận cũng vượt khoảng 6 lần so với mức cho phép.^[3]

Trước thực tế đó rất cần thiết loại bỏ florua trong nước bị ô nhiễm để làm giảm hàm lượng florua xuống giới hạn có thể chấp nhận được. Trong các phương pháp xử lý florua từ nước uống như keo tụ, kết tủa, trao đổi ion, thẩm thấu ngược và điện thẩm tách, phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi nhất, cho kết quả khả quan và là phương pháp hiệu quả hơn cả về chi phí, thiết kế và vận hành.

Than hoạt tính (AC) là một loại vật liệu cacbon quan trọng thường được sử dụng như một chất hấp phụ loại bỏ hàng loạt chất hữu cơ gây ô nhiễm trong nước do diện tích bề mặt riêng lớn (500~1500 m²/g), lượng mao quản micro nhiều, gắn được nhiều nhóm chức, chi phí thấp và có sẵn. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ các anion của than hoạt tính kém vì pH_{pzc}

thấp (1,6~3,5) và bề mặt không phân cực.^[4] Vì vậy, các nghiên cứu gần đây tập trung vào việc biến tính bề mặt của than hoạt tính để cải thiện khả năng hấp phụ florua. Bề mặt than hoạt tính được biến tính bằng cách thêm các nhóm chức có ái lực lớn với ion F⁻ như Daifullah và cộng sự đã biến tính cấu trúc của AC bằng cách đốt rơm rạ và oxy hóa sản phẩm bằng HNO₃, H₂O₂, và KMnO₄. Trong những cách xử lý đó, vật liệu thu được bằng cách oxi hóa với KMnO₄ cho sản phẩm hấp phụ F⁻ cao nhất.^[5] Ramos và cộng sự đã nghiên cứu khả năng hấp phụ F⁻ của AC được sản xuất từ vỏ dừa, ngâm tẩm với nhôm (AlAC), sau đó nung ở 300 °C.^[6] AlAC có tải trọng hấp phụ gấp 4 lần so với cacbon ở trạng thái nguyên bản với nồng độ florua ban đầu là 2~8 mg/L. Dung lượng hấp phụ theo Langmuir của AlAC bằng 1,07 mg/g ở pH trung tính.

Nhằm mở rộng khả năng ứng dụng của than hoạt tính - loại vật liệu hấp phụ phổ biến trong xử lý nước, than hoạt tính sản xuất từ gáo dừa của công ty Trà Bắc được nhóm nghiên cứu biến tính bằng cách ngâm tẩm với hydroxyapatite. Hydroxyapatit (HAp) là một dạng khoáng chất của canxi apatit với công thức Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Trong tự nhiên, nhóm OH⁻ có thể bị thay thế bởi florua tạo thành khoáng floapatit.^[7] Đây chính là cơ sở để tẩm HAp lên than hoạt tính làm vật liệu hấp phụ xử lý ion florua.

Qua khảo sát sơ bộ, vật liệu than hoạt tính tẩm 30 % hydroxyapatit về khối lượng có khả năng hấp phụ florua tăng gấp 4,4 lần so với than hoạt tính

nguyên khai, dung lượng hấp phụ cực đại thu được là 1,342 mg/g, cao hơn so với nghiên cứu hấp phụ florua trên vật liệu than hoạt tính tâm nhôm. Động học hấp phụ và đẳng nhiệt hấp phụ florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit (HAP/AC) cũng cho thấy quá trình hấp phụ xảy ra thuận lợi. Do đó, để đánh giá một cách toàn diện hơn, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ florua trên HAP/AC như thời gian, giá trị pH, nồng độ đầu, sự có mặt của các ion HCO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- được tiến hành trong nghiên cứu này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Quy trình biến tính than hoạt tính bằng hydroxyapatit

Sau các nghiên cứu sơ bộ xác định điều kiện biến tính than hoạt tính bằng hydroxyapatit, quy trình biến tính than hoạt tính được thực hiện như sau: Than hoạt tính Trà Bắc (AC) kích thước hạt từ 0,5 đến 1,5 mm trước tiên được xử lý trong dung dịch axit HNO_3 7 M trong 8 giờ, sau đó khuấy cùng dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,29 M và nhỏ từ từ dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nồng độ 0,24 M; kết tủa thu được trên AC được già hóa trong 24 giờ, lọc rửa hết muối dư và sấy khô ở nhiệt độ 80-90 °C. Hàm lượng HAP được tính toán mang trên than là 30 %. Việc tổng hợp thành công hydroxyapatit trên than hoạt tính đã được chứng minh trong nghiên cứu trước.

2.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ ion florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit

Quá trình hấp phụ được thực hiện theo mẻ, với tỉ lệ dung dịch chất bị hấp phụ/chất hấp phụ là 50 ml/1 gam, tại pH tối ưu và ở nhiệt độ phòng. Dung lượng hấp phụ của vật liệu được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ (mg/g), C_0 là nồng độ florua ban đầu trước khi hấp phụ (mg/L), C_e là nồng độ florua khi đạt trạng thái cân bằng (mg/L), V là thể tích dung dịch hấp phụ (L) và m là khối lượng chất hấp phụ (g).

Ảnh hưởng của thời gian được nghiên cứu trong các khoảng thời gian khác nhau từ 15 phút đến 210 phút ở nhiệt độ phòng, nồng độ florua ban đầu bằng 5 mg/L.

Ảnh hưởng của pH tới quá trình hấp phụ F^- được thực hiện với nồng độ đầu là 5 mg/L ở các giá trị pH

từ 3 đến 10 được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 0,01 M và HCl 0,01 M.

Ảnh hưởng của nồng độ hấp phụ đầu được thực hiện ở pH tối ưu với dãy nồng độ florua thay đổi từ 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L.

Ảnh hưởng của ion cạnh tranh được tiến hành nghiên cứu với ba ion HCO_3^- (nồng độ từ 100 đến 500 mg/L), PO_4^{3-} (nồng độ từ 5 đến 80 mg/L), Cl^- (nồng độ từ 100 đến 500 mg/L) khi hấp phụ florua có nồng độ ban đầu bằng 5 mg/L.

Tất cả các quá trình hấp phụ và phân tích florua trong nghiên cứu được thực hiện trong bình nhựa để tránh ăn mòn thủy tinh.

2.3. Phương pháp phân tích florua

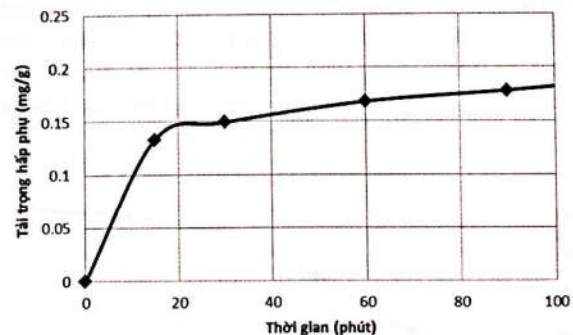
Trong nghiên cứu, nồng độ florua được xác định theo phương pháp $4500 \text{ F}^- \text{ D.}$: SPADNS⁽⁸⁾ thuộc "Quy chuẩn kiểm định nước và nước thải" của Hiệp hội bảo vệ sức khỏe Hoa Kỳ APHA. Mỗi phép đo được thực hiện ba lần và lấy kết quả trung bình.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit

Tiến hành hấp phụ 50 ml dung dịch florua với nồng độ là 5 mg/l trên 1 gram vật liệu trong các khoảng thời gian khác nhau từ 15 phút đến 210 phút, thu được kết quả như biểu diễn trên hình 1.

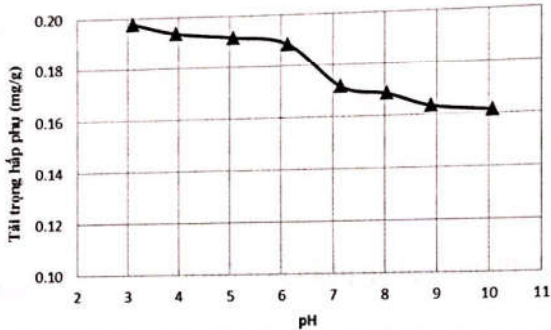
Kết quả cho thấy, khi tăng thời gian tiếp xúc, khả năng hấp phụ tăng dần và gần như không thay đổi sau 120 phút. 2 giờ được coi là thời điểm quá trình hấp phụ đạt được cân bằng.



Hình 1: Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit

3.2. Kết quả ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit

Giá trị pH là một trong những yếu tố quan trọng có ảnh hưởng đáng kể đến bất kỳ quá trình hấp phụ nào. Để khảo sát ảnh hưởng của pH, quá trình hấp phụ F⁻ của vật liệu được tiến hành ở pH thay đổi từ 3 đến 10. Kết quả được biểu diễn trên hình 2.

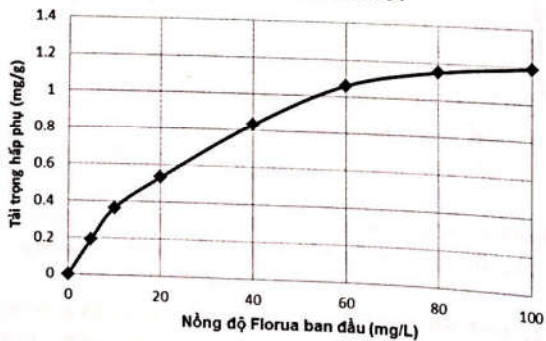


Hình 2: Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit

Có thể thấy rằng sự hấp phụ F⁻ của HAp/AC không bị ảnh hưởng nhiều bởi pH ở khoảng pH thấp (từ 3 đến 6), nhưng ở pH cao (từ pH > 6), dung lượng hấp phụ lại giảm đi đáng kể. Điều này phù hợp với giá trị pH_{pzc} của HAp/AC xác định được bằng 5,8. Ở pH > pH_{pzc}, bề mặt vật liệu mang điện tích âm không thuận lợi cho quá trình hấp phụ anion như florua, ngoài ra ở pH cao nồng độ OH⁻ tăng nên cạnh tranh với F⁻ trong quá trình hấp phụ. Do đó, giá trị pH tối ưu của quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit được khuyến nghị khoảng 6.

3.3. Kết quả ảnh hưởng của nồng độ đầu đến quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ, nồng độ florua được thay đổi từ 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L. Dung lượng hấp phụ thay đổi theo nồng độ hấp phụ được biểu diễn trên hình 3.



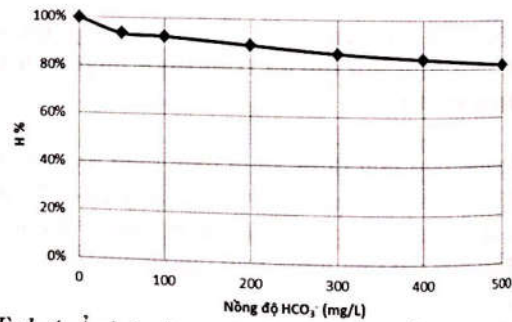
Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit

Kết quả cho thấy đường biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đầu đến quá trình hấp phụ chia làm 3 đoạn. Trong khoảng nồng độ nhỏ từ 0 đến 10 mg/L, dung lượng hấp phụ tăng nhanh và gần như tăng tuyến tính với nồng độ đầu. Sau đó tiếp tục tăng nồng độ, dung lượng hấp phụ tiếp tục tăng nhưng độ dốc giảm hơn. Đến nồng độ trên 80 mg/L, dung lượng hấp phụ có xu hướng đạt tới dung lượng hấp phụ cực đại, không thay đổi do các tâm hấp phụ đã bão hòa.

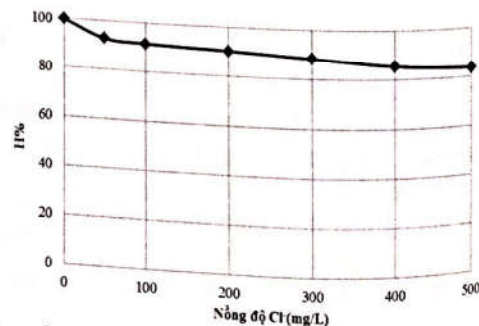
3.4. Kết quả ảnh hưởng của ion cạnh tranh đến quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit

Trong thực tế ngoài các ion cần xử lý, nước ô nhiễm thường chứa các ion khác có thể cạnh tranh trong quá trình hấp phụ, do đó để xem xét khả năng ứng dụng của vật liệu, ảnh hưởng của các ion thường có mặt cùng florua là bicacbonat, clorua và photphat được thực hiện. Nồng độ xem xét ảnh hưởng của các ion này được lựa chọn phù hợp với sự có mặt của chúng trong nước tự nhiên.

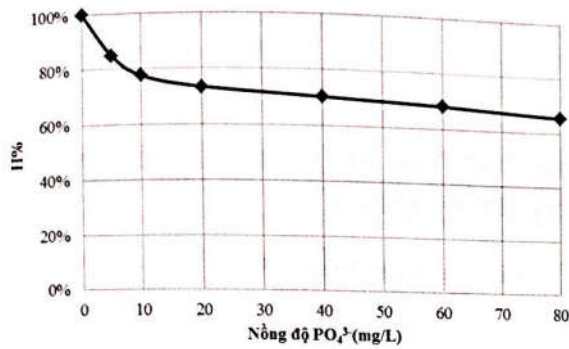
Có thể thấy trên hình 4 và 5, sự có mặt của bicacbonat và clorua không ảnh hưởng nhiều đến khả năng hấp phụ florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit. Ở nồng độ có mặt cao nhất trong nghiên cứu này (500 mg/L, gấp 100 lần nồng độ florua), khả năng hấp phụ của vật liệu so với khi không có mặt bicacbonat và clorua chỉ giảm khoảng 20 %.



Hình 4: Ảnh hưởng của bicacbonat đến quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit



Hình 5: Ảnh hưởng của clorua đến quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tẩm hydroxyapatit



Hình 6: Ảnh hưởng của photphat đến quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit

Ngược lại, sự có mặt của ion photphat ảnh hưởng đáng kể (hình 6), khi nồng độ ion này gấp 2 lần nồng độ florua (10 mg/L), sự ảnh hưởng đã tương đương với khi có mặt bicarbonat và clorua ở nồng độ gấp 100 lần. Hiệu quả xử lý florua giảm khoảng 40 % khi photphat có mặt ở nồng độ gấp 16 lần nồng độ florua. Những kết quả nghiên cứu này rất có ý nghĩa khi muốn ứng dụng xử lý trong thực tế.

4. KẾT LUẬN

Quá trình hấp phụ florua trên than hoạt tính tâm hydroxyapatit diễn ra khá thuận lợi. Quá trình hấp phụ đạt cân bằng nhanh sau 2 giờ, đạt bão hòa khi nồng độ florua ban đầu lên tới trên 100 mg/L với tỉ lệ 50 ml dung dịch chất bị hấp phụ/1 gam vật liệu. Khoảng pH thích hợp cho quá trình hấp phụ khá

rộng từ môi trường axit đến trung tính thuận lợi cho ứng dụng thực tế. Sự có mặt của ion bicarbonat và clorua gần như không ảnh hưởng nhiều đến quá trình hấp phụ. Quá trình hấp phụ florua cần cân nhắc khi có mặt ion photphat.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. QCVN 01:2009/BYT, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống, **2009**.
2. Đặng Trung Thuận, Đặng Trung Tú. *Ô nhiễm fluor và bệnh chết răng ở Nam Trung Bộ*, Đại học Quốc gia Hà Nội, **2008**.
3. Lê Tự Thành, Tô Tinh Thiên Ý. *Kết quả bước đầu nghiên cứu ô nhiễm flo trong nước ngầm huyện Ninh Phước-tỉnh Ninh Thuận*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG thành phố Hồ Chí Minh, **2012**.
4. Bansal R. C., Goyal M., *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, USA, **2005**.
5. A. A. M. Daifullah, S. M. Yakout, S. A. Elreefy. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using $KMnO_4$ -modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 147, 633-643.
6. R. L. Ramos, J. Ovalle-Turrubiarres, M. A. Sanchez-Castillo. Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminium-impregnated carbon, *Carbon*, **1999**, 37, 609-617.
7. M. Shanika Fernando, Rohini M. de Silva, K. M. Nalin de Silva. Synthesis, characterization, and application of nano hydroxyapatite, *Applied Surface Science*, **2015**.
8. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington, **1998**.

Liên hệ: **Phương Thảo**

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên
Đại học Quốc gia Hà Nội
19, Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam
E-mail: phuongthao@hus.edu.vn; Điện thoại: +84- 904321981.